

日本特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office

出願年月
Date of Application: NOV 6 2001 2001年 3月 6日

出願番号
Application Number: OIPE 特願2001-062158

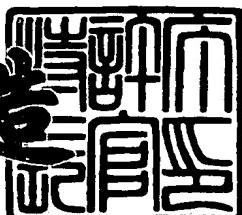
出願
Applicant(s): NOV 27 2001 富士写真フィルム株式会社

RECEIVED
NOV 29 2001
TC 1700

2001年11月 9日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3099051

【書類名】 特許願
【整理番号】 P-35882-2
【提出日】 平成13年 3月 6日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 G03F 7/039
【発明者】
【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フィルム株式会社内
【氏名】 青合 利明
【発明者】
【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フィルム株式会社内
【氏名】 水谷 一良
【発明者】
【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フィルム株式会社内
【氏名】 安波 昭一郎
【特許出願人】
【識別番号】 000005201
【氏名又は名称】 富士写真フィルム株式会社
【代理人】
【識別番号】 100105647
【弁理士】
【氏名又は名称】 小栗 昌平
【電話番号】 03-5561-3990
【選任した代理人】
【識別番号】 100105474
【弁理士】
【氏名又は名称】 本多 弘徳

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100108589

【弁理士】

【氏名又は名称】 市川 利光

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100115107

【弁理士】

【氏名又は名称】 高松 猛

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100090343

【弁理士】

【氏名又は名称】 栗宇 百合子

【電話番号】 03-5561-3990

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2000-292537

【出願日】 平成12年 9月26日

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2000-379284

【出願日】 平成12年12月13日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 092740

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0003489

特2001-062158

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポジ型レジスト組成物

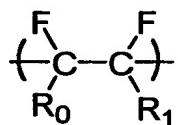
【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) ポリマー骨格の主鎖及び／又は側鎖にフッ素原子が置換した構造を有し、且つ酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解度を増大する基を有するフッ素基含有樹脂、
(B) 活性光線又は放射線の照射により、酸を発生する化合物、
(C) Si系及び／又はフッ素系界面活性剤
を含有するポジ型レジスト組成物。

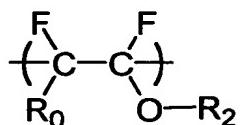
【請求項2】 (A) の樹脂が、パーフルオロアルキレン基、パーフルオロアリーレン基から選択される部位を、ポリマー骨格の主鎖に少なくとも一つ有するか、パーフルオロアルキル基、パーフルオロアリール基、ヘキサフルオロー-2-プロパノール基、及びヘキサフルオロー-2-プロパノール基のOH基を保護した基から選択される部位を、ポリマー骨格の側鎖に少なくとも一つ有するフッ素基含有樹脂であることを特徴とする請求項1に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項3】 (A) の樹脂が、一般式(I)～(X)で示される繰り返し単位を少なくとも一つ有することを特徴とする請求項1又は2に記載のポジ型レジスト組成物。

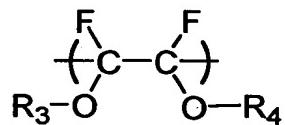
【化1】



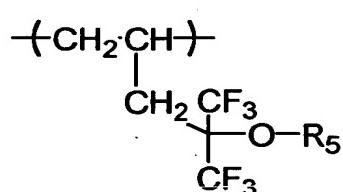
(I)



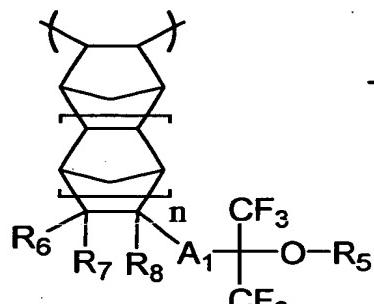
(II)



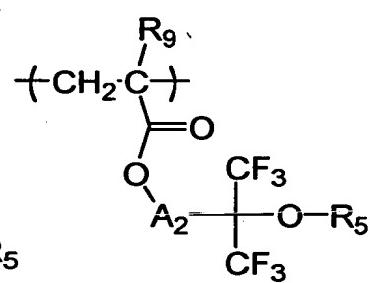
(III)



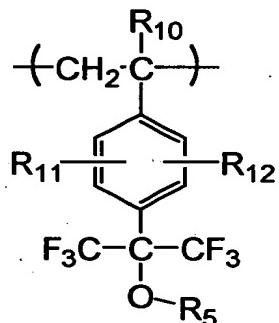
(IV)



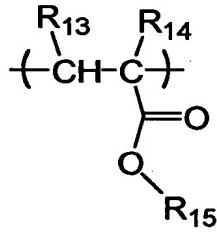
(V)



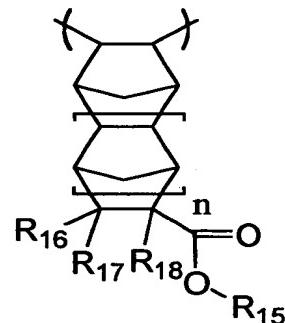
(VI)



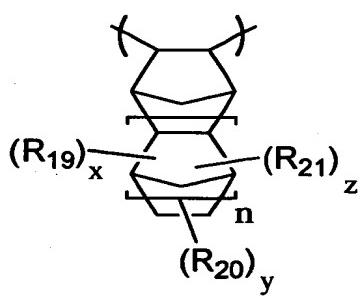
(VII)



(VIII)



(IX)



(X)

式中、 R_0 、 R_1 は水素原子、フッ素原子、置換基を有していても良い、アルキ

ル基、パーフルオロアルキル基、シクロアルキル基もしくはアリール基を表す。

$R_2 \sim R_4$ は置換基を有していても良い、アルキル基、パーフルオロアルキル基、シクロアルキル基もしくはアリール基を表す。また R_0 と R_1 、 R_0 と R_2 、 R_3 と R_4 が結合し環を形成しても良い。

R_5 は水素原子、置換基を有していても良い、アルキル基、パーフルオロアルキル基、単環又は多環のシクロアルキル基、アシル基、アルコキシカルボニル基を表す。

R_6 、 R_7 、 R_8 は同じでも異なっていても良く、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有していても良い、アルキル基、パーフルオロアルキル基、アルコキシ基を表す。

R_9 、 R_{10} は同じでも異なっていても良く、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、置換基を有していても良い、アルキル基又はハロアルキル基を表す。

R_{11} 、 R_{12} は同じでも異なっていても良く、水素原子、ヒドロキシル基、ハロゲン原子、シアノ基、アルコキシ基、アシル基又は置換基を有していても良いアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基もしくはアリール基を表す。

R_{13} 、 R_{14} は同じでも異なっていても良く、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、置換基を有していても良い、アルキル基又はハロアルキル基を表す。

R_{15} はフッ素原子を有する、アルキル基、単環又は多環のシクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基もしくはアリール基を表す。

R_{16} 、 R_{17} 、 R_{18} は同じでも異なっていても良く、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、置換基を有していても良い、アルキル基、パーフルオロアルキル基、アルコキシ基、 $-CO-O-R_{15}$ を表す。

R_{19} 、 R_{20} 、 R_{21} は同じでも異なっていても良く、水素原子、フッ素原子、フッ素原子を有する、アルキル基、単環又は多環のシクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基もしくはアルコキシ基を表す。但し R_{19} 、 R_{20} 、 R_{21} の少なくとも一つは水素原子以外の基である。

A_1 、 A_2 は、単結合、置換基を有しても良い、2価のアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基もしくはアリーレン基、又は $-O-CO-O-R_{22}-$ 、

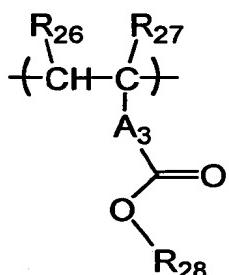
$-\text{CO}-\text{O}-\text{R}_{23}-$ 、 $-\text{CO}-\text{N}(\text{R}_{24})-\text{R}_{25}-$ を表す。

R_{22} 、 R_{23} 、 R_{25} は同じでも異なっていても良く、単結合、又はエーテル基、エステル基、アミド基、ウレタン基もしくはウレイド基を有しても良い、2価のアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基又はアリーレン基を表す。 R_{24} は水素原子、置換基を有していても良い、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基又はアリール基を表す。

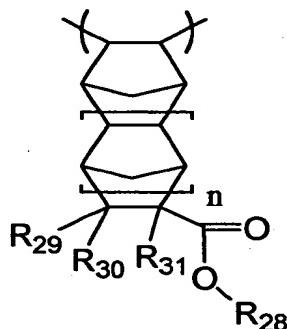
n は0又は1を表し、 x 、 y 、 z は0~4の整数を表す。

【請求項4】 (A) の樹脂が、更に一般式 (XI) ~ (XIII) で示される繰り返し単位を少なくとも一つ有することを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

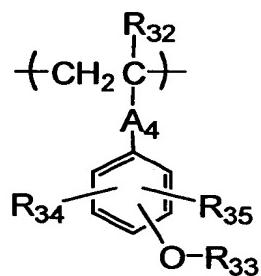
【化2】



(XI)



(XII)

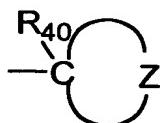


(XIII)

式中、 R_{26} 、 R_{27} 、 R_{32} は同じでも異なっていても良く、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、置換基を有していても良い、アルキル基又はハロアルキル基を表す。

R_{28} 、 R_{33} は $-\text{C}(\text{R}_{36})(\text{R}_{37})(\text{R}_{38})$ 、 $-\text{C}(\text{R}_{36})(\text{R}_{37})(\text{OR}_{39})$ 、もしくは式 (XIV) の基を表す。

【化3】



(XIV)

R_{29} 、 R_{30} 、 R_{31} は同じでも異なっていても良く、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、置換基を有していても良い、アルキル基、パーフルオロアルキル基、アルコキシ基、 $-CO-O-R_{28}$ を表す。

R_{34} 、 R_{35} は同じでも異なっていても良く、水素原子、ヒドロキシル基、ハロゲン原子、シアノ基、アルコキシ基、アシル基、又は置換基を有していても良い、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基もしくはアリール基を表す。

R_{36} 、 R_{37} 、 R_{38} 、 R_{39} は同じでも異なっていても良く、置換基を有していても良い、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基もしくはアリール基を表す。 R_{36} 、 R_{37} 、 R_{38} の内の2つ、又は R_{36} 、 R_{37} 、 R_{39} の内の2つが結合して環を形成しても良い。

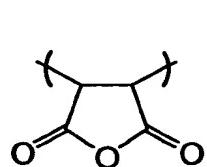
R_{40} は置換基を有していても良い、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基もしくはアリール基を表す。

A_3 、 A_4 は、単結合、置換基を有しても良い、2価のアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基もしくはアリーレン基、又は $-O-CO-R_{22}-$ 、 $-CO-O-R_{23}-$ 、 $-CO-N(R_{24})-R_{25}-$ を表す。

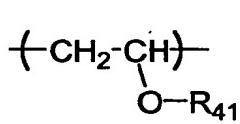
$R_{22} \sim R_{25}$ は上記と同義である。 Z は炭素原子と併に单環又は多環の脂環式基を構成する原子団を表す。 n は0又は1を表す。

【請求項5】 (A) の樹脂が、更に一般式 (XV) ~ (XVII) で示される繰り返し単位を少なくとも一つ有することを特徴とする請求項1~4のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

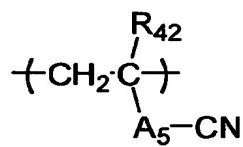
【化4】



(XV)



(XVI)



(XVII)

式中、 R_{41} は置換基を有していても良い、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基もしくはアリール基を表す。

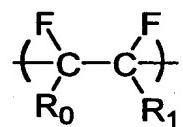
R_{42} は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、置換基を有していても良い、アルキル基又はハロアルキル基を表す。

A_5 は単結合、置換基を有しても良い、2価のアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基もしくはアリーレン基、又は $-\text{O}-\text{CO}-\text{R}_{22}-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-\text{R}_{23}-$ 、 $-\text{CO}-\text{N}(\text{R}_{24})-\text{R}_{25}-$ を表す。

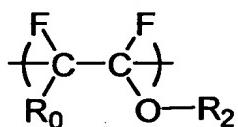
$\text{R}_{22} \sim \text{R}_{25}$ は上記と同義である。

【請求項6】 (A) の樹脂が、下記一般式(I)～(III)で示される繰り返し単位を少なくとも一つと、一般式(IV)～(VI)で示される繰り返し単位を少なくとも一つを有することを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

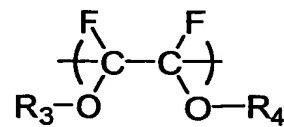
【化5】



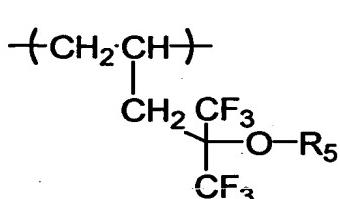
(I)



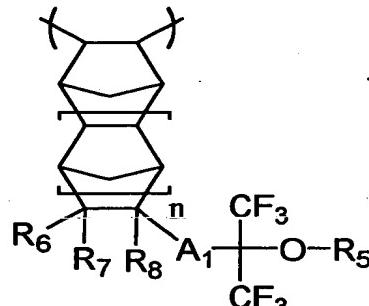
(II)



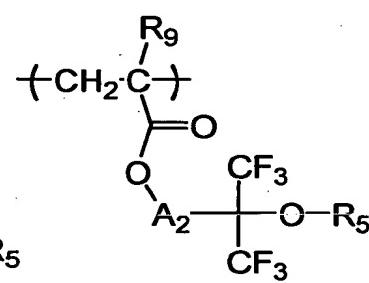
(III)



(IV)



(V)



(VI)

式中、 R_0 、 R_1 は水素原子、フッ素原子、置換基を有していても良い、アルキル基、パーフルオロアルキル基、シクロアルキル基もしくはアリール基を表す。

R_2 ～ R_4 は置換基を有していても良い、アルキル基、パーフルオロアルキル基、シクロアルキル基もしくはアリール基を表す。また R_0 と R_1 、 R_0 と R_2 、 R_3 と R_4 が結合し環を形成しても良い。

R_5 は水素原子、置換基を有していても良い、アルキル基、パーフルオロアルキル基、单環又は多環のシクロアルキル基、アシル基、アルコキシカルボニル基を表す。

R_6 、 R_7 、 R_8 は同じでも異なっていても良く、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有していても良い、アルキル基、パーフルオロアルキル基、アルコキシ基を表す。

R_9 は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、置換基を有していても良い、アルキル基又はハロアルキル基を表す。

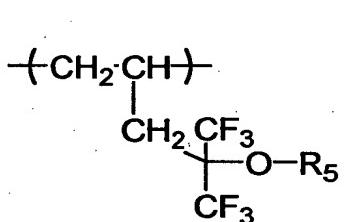
A_1 、 A_2 は、単結合、置換基を有しても良い、2価のアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基もしくはアリーレン基、又は $-\text{O}-\text{CO}-\text{R}_{22}-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-\text{R}_{23}-$ 、 $-\text{CO}-\text{N}(\text{R}_{24})-\text{R}_{25}-$ を表す。

R_{22} 、 R_{23} 、 R_{25} は同じでも異なっていても良く、単結合、又はエーテル基、エステル基、アミド基、ウレタン基もしくはウレイド基を有しても良い、2価のアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基又はアリーレン基を表す。 R_{24} は水素原子、置換基を有していても良い、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基又はアリール基を表す。

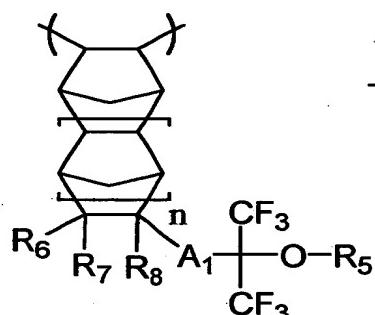
n は0又は1を表す。

【請求項7】 (A) の樹脂が、下記一般式(IV)～(VI)で示される繰り返し単位を少なくとも一つと、一般式(VIII)～(X)で示される繰り返し単位を少なくとも一つを有することを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

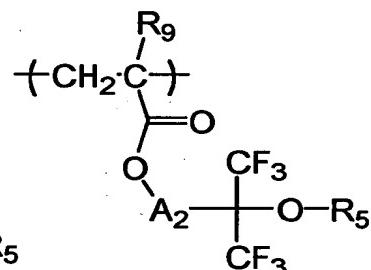
【化6】



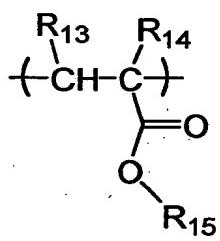
(IV)



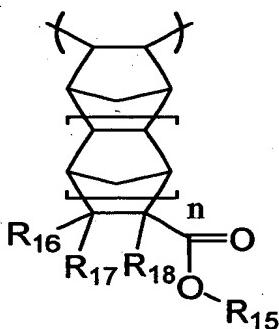
(V)



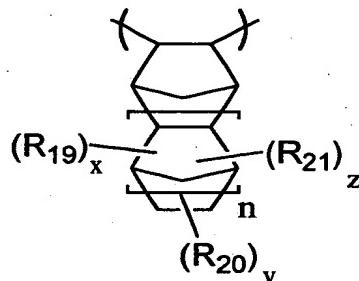
(VI)



(VIII)



(IX)



(X)

R_5 は水素原子、置換基を有していても良い、アルキル基、パーフルオロアルキル基、单環又は多環のシクロアルキル基、アシリル基、アルコキシカルボニル基

を表す。

R_6 、 R_7 、 R_8 は同じでも異なっていても良く、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有していても良い、アルキル基、パーフルオロアルキル基、アルコキシ基を表す。

R_9 は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、置換基を有していても良い、アルキル基又はハロアルキル基を表す。

R_{13} 、 R_{14} は同じでも異なっていても良く、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、置換基を有していても良い、アルキル基又はハロアルキル基を表す。

R_{15} はフッ素原子を有する、アルキル基、単環又は多環のシクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基もしくはアリール基を表す。

R_{16} 、 R_{17} 、 R_{18} は同じでも異なっていても良く、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、置換基を有していても良い、アルキル基、パーフルオロアルキル基、アルコキシ基、 $-CO-O-R_{15}$ を表す。

R_{19} 、 R_{20} 、 R_{21} は同じでも異なっていても良く、水素原子、フッ素原子、フッ素原子を有する、アルキル基、単環又は多環のシクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基もしくはアルコキシ基を表す。但し R_{19} 、 R_{20} 、 R_{21} の少なくとも一つは水素原子以外の基である。

A_1 、 A_2 は、単結合、置換基を有しても良い、2価のアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基もしくはアリーレン基、又は $-O-CO-R_{22}-$ 、 $-CO-O-R_{23}-$ 、 $-CO-N(R_{24})-R_{25}-$ を表す。

R_{22} 、 R_{23} 、 R_{25} は同じでも異なっていても良く、単結合、又はエーテル基、エステル基、アミド基、ウレタン基もしくはウレイド基を有しても良い、2価のアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基又はアリーレン基を表す。

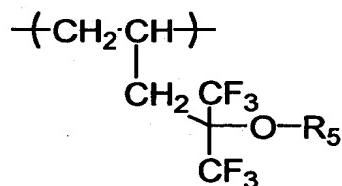
R_{24} は水素原子、置換基を有していても良い、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基又はアリール基を表す。

n は0又は1を表し、 x 、 y 、 z は0～4の整数を表す。

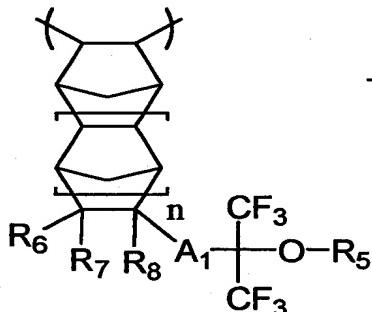
【請求項8】 (A) の樹脂が、下記一般式(IV)～(VII)で示される繰り返し単位を少なくとも一つと、一般式(XV)～(XVII)で示される繰り返し単位を少なくとも一つを有することを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載のポ

ジ型レジスト組成物。

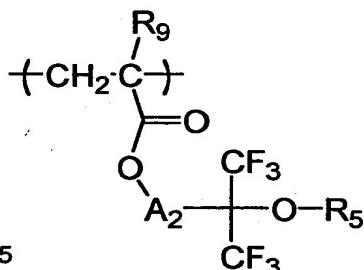
【化7】



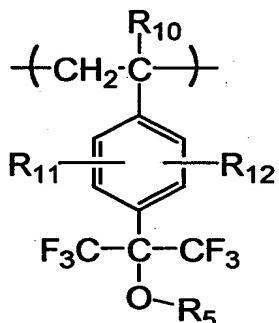
(IV)



(V)

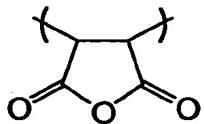


(VI)

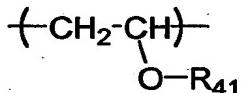


(VII)

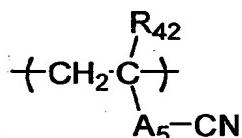
【化8】



(XV)



(XVI)



(XVII)

R₅は水素原子、置換基を有していても良い、アルキル基、パーフルオロアルキル基、単環又は多環のシクロアルキル基、アシリル基、アルコキシカルボニル基を表す。

R_6 、 R_7 、 R_8 は同じでも異なっていても良く、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有していても良い、アルキル基、パーフルオロアルキル基、アルコキシ基を表す。

R_9 、 R_{10} は同じでも異なっていても良く、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、置換基を有していても良い、アルキル基又はハロアルキル基を表す。

R_{11} 、 R_{12} は同じでも異なっていても良く、水素原子、ヒドロキシル基、ハロゲン原子、シアノ基、アルコキシ基、アシル基又は置換基を有していても良いアルキル基、シクロアルキレン基、アルケニル基、アラルキル基もしくはアリール基を表す。

A_1 、 A_2 は、単結合、置換基を有しても良い、2価のアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基もしくはアリーレン基、又は $-O-CO-R_{22}-$ 、 $-CO-O-R_{23}-$ 、 $-CO-N(R_{24})-R_{25}-$ を表す。

R_{22} 、 R_{23} 、 R_{25} は同じでも異なっていても良く、単結合、又はエーテル基、エステル基、アミド基、ウレタン基もしくはウレイド基を有しても良い、2価のアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基又はアリーレン基を表す。

R_{24} は水素原子、置換基を有していても良い、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基又はアリール基を表す。

n は0又は1を表す。

R_{41} は置換基を有していても良い、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基もしくはアリール基を表す。

R_{42} は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、置換基を有していても良い、アルキル基又はハロアルキル基を表す。

A_5 は単結合、置換基を有しても良い、2価のアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基もしくはアリーレン基、又は $-O-CO-R_{22}-$ 、 $-CO-O-R_{23}-$ 、 $-CO-N(R_{24})-R_{25}-$ を表す。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、超LSI、高容量マイクロチップの製造などのマイクロリソグラフ

イープロセスや、その他のフォトファブリケーションプロセスに好適に用いられるポジ型レジスト組成物に関するものである。更に詳しくは、160 nm以下の真空紫外光をを使用して高精細化したパターンを形成し得るポジ型レジスト組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

集積回路はその集積度を益々高めており、超LSIなどの半導体基板の製造においては、クオーターミクロン以下の線幅から成る超微細パターンの加工が必要とされるようになってきた。パターンの微細化を図る手段の一つとして、レジストのパターン形成の際に使用される露光光源の短波長化が知られている。このことは光学系の解像度（線幅）Rを表すレイリーの式、

$$R = k \cdot \lambda / NA$$

（ここで λ は露光光源の波長、NAはレンズの開口数、kはプロセス定数）で説明することができる。この式より高解像度を達成する、即ちRの値を小さくする為には、露光光源の波長 λ を短くすれば良いことがわかる。

【0003】

例えば64Mビットまでの集積度の半導体素子の製造には、今まで高圧水銀灯のi線（365 nm）が光源として使用してきた。この光源に対応するポジ型レジストとしては、ノボラック樹脂と感光物としてのナフトキノンジアジド化合物を含む組成物が、数多く開発され、0.3 μm程度までの線幅の加工においては十分な成果をおさめてきた。また256Mビット以上集積度の半導体素子の製造には、i線に代わりKrFエキシマレーザー光（248 nm）が露光光源として採用されてきた。

更に1Gビット以上の集積度の半導体製造を目的として、近年より短波長の光源であるArFエキシマレーザー光（193 nm）の使用、更には0.1 μm以下のパターンを形成する為にF2エキシマレーザー光（157 nm）の使用が検討されている。

【0004】

これら光源の短波長化に合わせ、レジスト材料の構成成分及びその化合物構造

も大きく変化している。即ち従来のノボラック樹脂とナフトキノンジアジド化合物を含むレジストでは、248 nmの遠紫外領域における吸収が大きいため、光がレジスト底部まで十分に到達しにくくなり、低感度でテーパー形状のパターンしか得られなかった。

このような問題を解決する為、248 nm領域での吸収の小さいポリ（ヒドロキシスチレン）を基本骨格とし酸分解基で保護した樹脂を主成分として用い、遠紫外光の照射で酸を発生する化合物（光酸発生剤）を組み合わせた組成物、所謂化学增幅型レジストが開発されるに至った。化学增幅型レジストは露光部に発生した酸の触媒分解反応により、現像液に対する溶解性を変化させる為、高感度で高解像度なパターンを形成することができる。

【0005】

これらに有効な酸分解性樹脂及び光酸発生剤については、*Polym. Eng. Sci.*, 23巻, 1012頁(1983)、*ACS. Sym.*, 242巻, 11頁(1984)、*Macromolecules*, 21巻, 1475頁(1988)、有機合成化学協会誌, 49巻, 437頁(1991)、「微細加工とレジスト」(共立出版、1987)など、多くの論文、特許などで報告されている。またArFエキシマレーザー光(193 nm)を使用した場合、芳香族基を有する化合物が本質的に193 nm波長領域に大きな吸収を有する為、上記化学增幅型レジストでも十分な性能は得られなかった。

【0006】

この問題に対し、ポリ（ヒドロキシスチレン）を基本骨格とする酸分解性樹脂を、193 nmに吸収を持たない脂環式構造をポリマーの主鎖又は側鎖に導入した酸分解性樹脂に代え、化学增幅型レジストの改良が図られている。

これら脂環型の酸分解性樹脂については、例えば特開平4-39665号、同7-234511号、同9-73173号、同7-199467号、同8-259626号、同9-221519号、同10-10739号、同9-230595号、同10-111569号、同10-218947号、同10-153864号、WO-97/33198号等の明細書に記載されている。

【0007】

更にF2エキシマレーザー光(157nm)に対しては、上記脂環型樹脂においても157nm領域の吸収が大きく、目的とする0.1μm以下のパターンを得るには不十分であることが判明した。これに対し、フッ素原子(パーフルオロ構造)を導入した樹脂が157nmに十分な透明性を有することがProc. SPIE. Vol.3678. 13頁(1999)にて報告され、有効なフッ素樹脂の構造がProc. SPIE. Vol.3999. 330頁(2000)、同357頁(2000)、同365頁(2000)、WO-00/17712号等に提案されるに至っている。

但しこれらフッ素樹脂を有するレジストは、耐ドライエッチング性は必ずしも十分とは言えず、またパーフルオロ構造に由来する特異な撥水、撥油特性の為、塗布性(塗布面の均一性)の改良、及び現像欠陥の抑制も望まれていた。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は、160nm以下、特にF2エキシマレーザー光(157nm)の露光光源の使用に好適なポジ型レジスト組成物を提供することであり、具体的には157nmの光源使用時に十分な透過性を示し、且つ塗布性、現像欠陥を満足するポジ型レジスト組成物を提供することである。

更に良好な感度、解像度でパターンを形成し、耐ドライエッチング性も優れるポジ型レジスト組成物を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、上記諸特性に留意し銳意検討した結果、本発明の目的が以下の特定の組成物を使用することで見事に達成されることを見出し、本発明に到達した。

即ち、本発明は下記構成である。

【0010】

(1) (A) ポリマー骨格の主鎖及び/又は側鎖にフッ素原子が置換した構造を有し、且つ酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解度を増大する基を有するフッ素基含有樹脂、

(B) 活性光線又は放射線の照射により、酸を発生する化合物、

(C) Si系及び／又はフッ素系界面活性剤
を含有するポジ型レジスト組成物。

【0011】

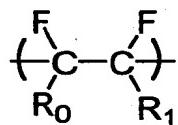
(2) (A) の樹脂が、パーフルオロアルキレン基、パーフルオロアリーレン基から選択される部位を、ポリマー骨格の主鎖に少なくとも一つ有するか、パーフルオロアルキル基、パーフルオロアリール基、ヘキサフルオロー-2-プロパンール基、及びヘキサフルオロー-2-プロパノール基のOH基を保護した基から選択される部位を、ポリマー骨格の側鎖に少なくとも一つ有するフッ素基含有樹脂であることを特徴とする前記(1)に記載のポジ型レジスト組成物。

【0012】

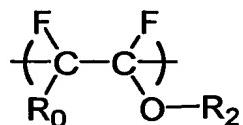
(3) (A) の樹脂が、一般式(I)～(X)で示される繰り返し単位を少なくとも一つ有することを特徴とする前記(1)又は(2)に記載のポジ型レジスト組成物。

【0013】

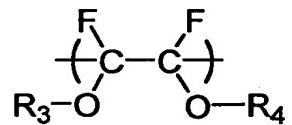
【化9】



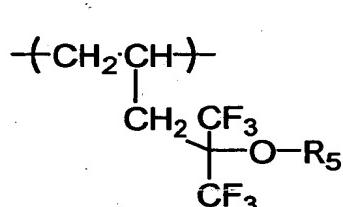
(I)



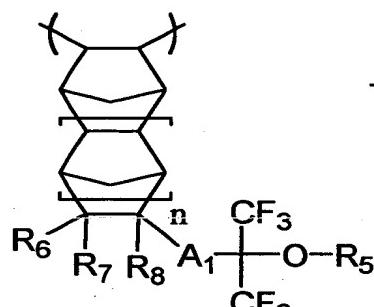
(II)



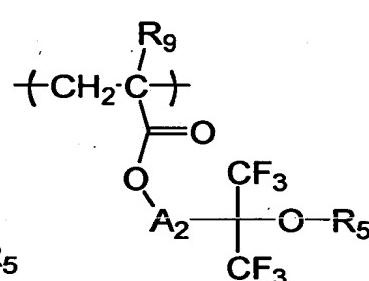
(III)



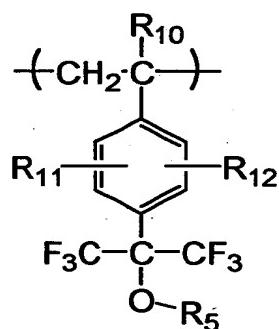
(IV)



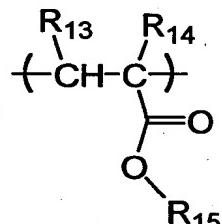
(V)



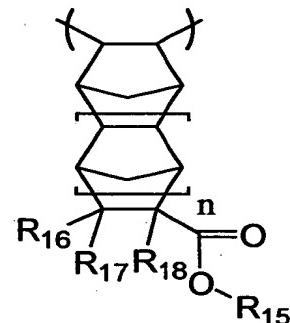
(VI)



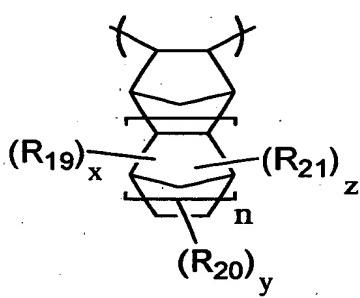
(VII)



(VIII)



(IX)



(X)

【0014】

式中、 R_0 、 R_1 は水素原子、フッ素原子、置換基を有していても良い、アルキル基、パーフルオロアルキル基、シクロアルキル基もしくはアリール基を表す。

R_2 ～ R_4 は置換基を有していても良い、アルキル基、パーフルオロアルキル基、シクロアルキル基もしくはアリール基を表す。また R_0 と R_1 、 R_0 と R_2 、 R_3 と R_4 が結合し環を形成しても良い。

R_5 は水素原子、置換基を有していても良い、アルキル基、パーフルオロアルキル基、单環又は多環のシクロアルキル基、アシル基、アルコキシカルボニル基を表す。

R_6 、 R_7 、 R_8 は同じでも異なっていても良く、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有していても良い、アルキル基、パーフルオロアルキル基、アルコキシ基を表す。

R_9 、 R_{10} は同じでも異なっていても良く、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、置換基を有していても良い、アルキル基又はハロアルキル基を表す。

R_{11} 、 R_{12} は同じでも異なっていても良く、水素原子、ヒドロキシル基、ハロゲン原子、シアノ基、アルコキシ基、アシル基又は置換基を有していても良いアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基もしくはアリール基を表す。

R_{13} 、 R_{14} は同じでも異なっていても良く、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、置換基を有していても良い、アルキル基又はハロアルキル基を表す。

R_{15} はフッ素原子を有する、アルキル基、单環又は多環のシクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基もしくはアリール基を表す。

R_{16} 、 R_{17} 、 R_{18} は同じでも異なっていても良く、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、置換基を有していても良い、アルキル基、パーフルオロアルキル基、アルコキシ基、 $-CO-O-R_{15}$ を表す。

R_{19} 、 R_{20} 、 R_{21} は同じでも異なっていても良く、水素原子、フッ素原子、チオ原子を有する、アルキル基、单環又は多環のシクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基もしくはアルコキシ基を表す。但し R_{19} 、 R_{20} 、 R_{21} の少なくとも一つは水素原子以外の基である。

A_1 、 A_2 は、単結合、置換基を有しても良い、2価のアルキレン基、アルケニ

レン基、シクロアルキレン基もしくはアリーレン基、又は $-O-CO-R_{22}-$ 、 $-CO-O-R_{23}-$ 、 $-CO-N(R_{24})-R_{25}-$ を表す。

R_{22} 、 R_{23} 、 R_{25} は同じでも異なっていても良く、単結合、又はエーテル基、エステル基、アミド基、ウレタン基もしくはウレイド基を有しても良い、2価のアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基又はアリーレン基を表す。 R_{24} は水素原子、置換基を有していても良い、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基又はアリール基を表す。

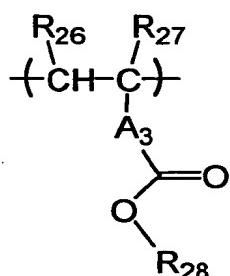
n は0又は1を表し、 x 、 y 、 z は0~4の整数を表す。

【0015】

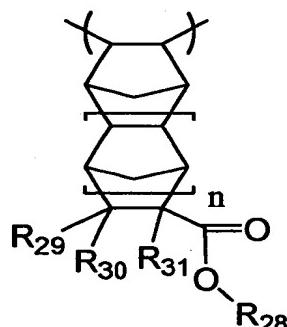
(4) (A) の樹脂が、更に一般式 (XI) ~ (XIII) で示される繰り返し単位を少なくとも一つ有することを特徴とする前記 (1) ~ (3) のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【0016】

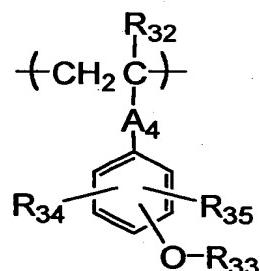
【化10】



(XI)



(XII)



(XIII)

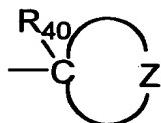
【0017】

式中、 R_{26} 、 R_{27} 、 R_{32} は同じでも異なっていても良く、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、置換基を有していても良い、アルキル基又はハロアルキル基を表す。

R_{28} 、 R_{33} は $-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ 、 $-C(R_{36})(R_{37})(OR_{39})$ 、もしくは式 (XIV) の基を表す。

【0018】

【化11】



(XIV)

【0019】

R_{29} 、 R_{30} 、 R_{31} は同じでも異なっていても良く、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、置換基を有していても良い、アルキル基、バーフルオロアルキル基、アルコキシ基、 $-CO-O-R_{28}$ を表す。

R_{34} 、 R_{35} は同じでも異なっていても良く、水素原子、ヒドロキシル基、ハロゲン原子、シアノ基、アルコキシ基、アシル基、又は置換基を有していても良い、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基もしくはアリール基を表す。

R_{36} 、 R_{37} 、 R_{38} 、 R_{39} は同じでも異なっていても良く、置換基を有していても良い、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基もしくはアリール基を表す。 R_{36} 、 R_{37} 、 R_{38} の内の2つ、又は R_{36} 、 R_{37} 、 R_{39} の内の2つが結合して環を形成しても良い。

R_{40} は置換基を有していても良い、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルケニル基、アラルキル基もしくはアリール基を表す。

A_3 、 A_4 は、単結合、置換基を有しても良い、2価のアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基もしくはアリーレン基、又は $-O-CO-R_{22}-$ 、 $-CO-O-R_{23}-$ 、 $-CO-N(R_{24})-R_{25}-$ を表す。

$R_{22} \sim R_{25}$ は上記と同義である。乙は炭素原子と併に单環又は多環の脂環式基を構成する原子団を表す。 n は0又は1を表す。

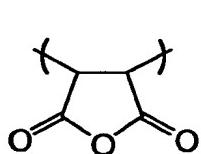
【0020】

(5) (A) の樹脂が、更に一般式 (XV) ~ (XVII) で示される繰り返し単位を少なくとも一つ有することを特徴とする前記 (1) ~ (4) のいずれかに記載

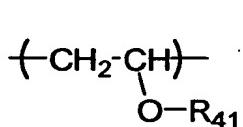
のポジ型レジスト組成物。

【0021】

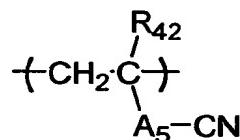
【化12】



(XV)



(XVI)



(XVII)

【0022】

式中、 R_{41} は置換基を有していても良い、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基もしくはアリール基を表す。

R_{42} は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、置換基を有していても良い、アルキル基又はハロアルキル基を表す。

A_5 は単結合、置換基を有しても良い、2価のアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基もしくはアリーレン基、又は $-\text{O}-\text{CO}-\text{R}_{22}-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-\text{R}_{23}-$ 、 $-\text{CO}-\text{N}(\text{R}_{24})-\text{R}_{25}-$ を表す。

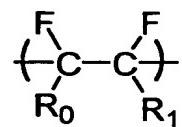
$\text{R}_{22} \sim \text{R}_{25}$ は上記と同義である。

【0023】

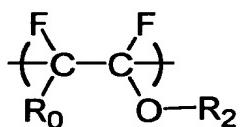
(6) (A) の樹脂が、下記一般式 (I) ~ (III) で示される繰り返し単位を少なくとも一つと、一般式 (IV) ~ (VI) で示される繰り返し単位を少なくとも一つを有することを特徴とする前記 (1) ~ (5) のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【0024】

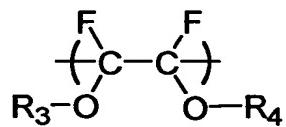
【化13】



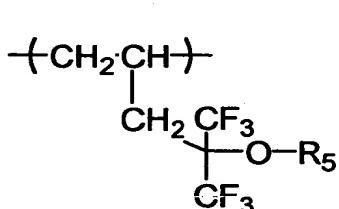
(I)



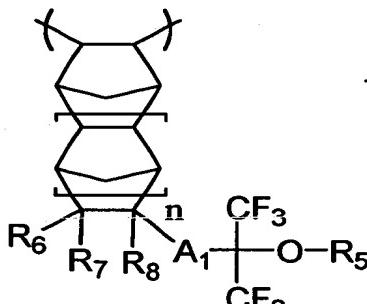
(II)



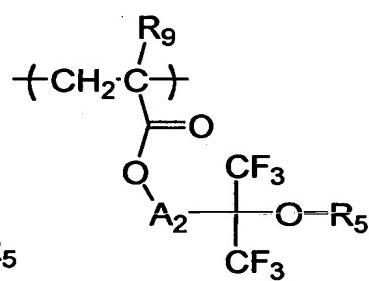
(III)



(IV)



(V)



(VI)

【0025】

式中、 R_0 、 R_1 は水素原子、フッ素原子、置換基を有していても良い、アルキル基、パーフルオロアルキル基、シクロアルキル基もしくはアリール基を表す。

R_2 ～ R_4 は置換基を有していても良い、アルキル基、パーフルオロアルキル基、シクロアルキル基もしくはアリール基を表す。また R_0 と R_1 、 R_0 と R_2 、 R_3 と R_4 が結合し環を形成しても良い。

R_5 は水素原子、置換基を有していても良い、アルキル基、パーフルオロアルキル基、单環又は多環のシクロアルキル基、アシル基、アルコキシカルボニル基を表す。

R_6 、 R_7 、 R_8 は同じでも異なっていても良く、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有していても良い、アルキル基、パーフルオロアルキル基、アルコキシ基を表す。

R_9 は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、置換基を有していても良い、アルキル基又はハロアルキル基を表す。

A_1 、 A_2 は、単結合、置換基を有しても良い、2価のアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基もしくはアリーレン基、又は $-\text{O}-\text{CO}-\text{R}_{22}-$ 、

-CO-O-R₂₃-、-CO-N(R₂₄)-R₂₅-を表す。

R₂₂、R₂₃、R₂₅は同じでも異なっていても良く、単結合、又はエーテル基、エステル基、アミド基、ウレタン基もしくはウレイド基を有しても良い、2価のアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基又はアリーレン基を表す。R₂₄は水素原子、置換基を有していても良い、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基又はアリール基を表す。

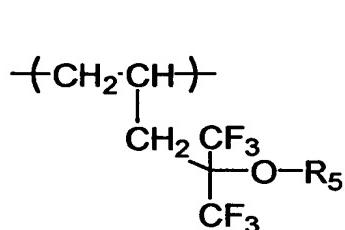
nは0又は1を表す。

【0026】

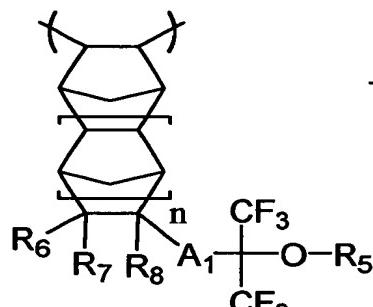
(7) (A) の樹脂が、下記一般式(IV)～(VI)で示される繰り返し単位を少なくとも一つと、一般式(VIII)～(X)で示される繰り返し単位を少なくとも一つを有することを特徴とする前記(1)～(5)のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【0027】

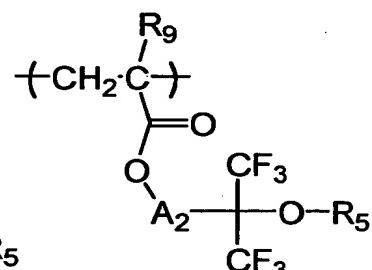
【化14】



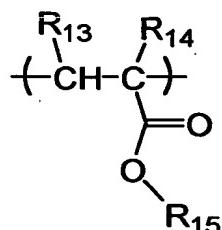
(IV)



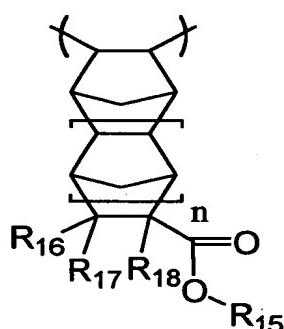
(V)



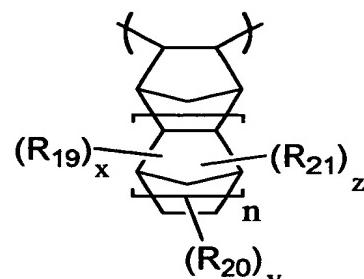
(VI)



(VIII)



(IX)



(X)

【0028】

R_5 は水素原子、置換基を有していても良い、アルキル基、パーフルオロアルキル基、単環又は多環のシクロアルキル基、アシル基、アルコキシカルボニル基を表す。

R_6 、 R_7 、 R_8 は同じでも異なっていても良く、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有していても良い、アルキル基、パーフルオロアルキル基、アルコキシ基を表す。

R_9 は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、置換基を有していても良い、アルキル基又はハロアルキル基を表す。

R_{13} 、 R_{14} は同じでも異なっていても良く、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、置換基を有していても良い、アルキル基又はハロアルキル基を表す。

R_{15} はフッ素原子を有する、アルキル基、単環又は多環のシクロアルキル基、

アルケニル基、アラルキル基もしくはアリール基を表す。

R_{16} 、 R_{17} 、 R_{18} は同じでも異なっていても良く、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、置換基を有していても良い、アルキル基、パーフルオロアルキル基、アルコキシ基、 $-CO-O-R_{15}$ を表す。

R_{19} 、 R_{20} 、 R_{21} は同じでも異なっていても良く、水素原子、フッ素原子、フッ素原子を有する、アルキル基、単環又は多環のシクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基もしくはアルコキシ基を表す。但し R_{19} 、 R_{20} 、 R_{21} の少なくとも一つは水素原子以外の基である。

A_1 、 A_2 は、単結合、置換基を有しても良い、2価のアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基もしくはアリーレン基、又は $-O-CO-R_{22}-$ 、 $-CO-O-R_{23}-$ 、 $-CO-N(R_{24})-R_{25}-$ を表す。

R_{22} 、 R_{23} 、 R_{25} は同じでも異なっていても良く、単結合、又はエーテル基、エステル基、アミド基、ウレタン基もしくはウレイド基を有しても良い、2価のアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基又はアリーレン基を表す。 R_{24} は水素原子、置換基を有していても良い、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基又はアリール基を表す。

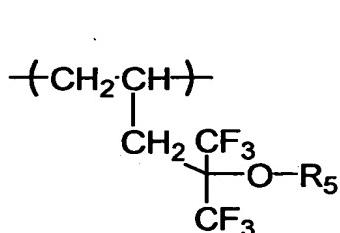
n は0又は1を表し、 x 、 y 、 z は0～4の整数を表す。

【0029】

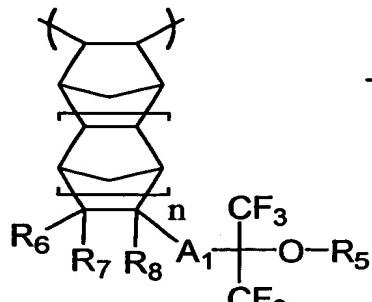
(8) (A) の樹脂が、下記一般式 (IV) ~ (VII) で示される繰り返し単位を少なくとも一つと、一般式 (XV) ~ (XVII) で示される繰り返し単位を少なくとも一つを有することを特徴とする前記 (1) ~ (5) のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【0030】

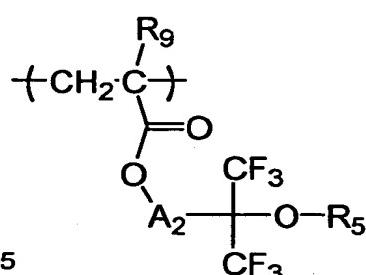
【化15】



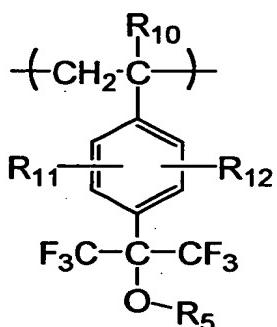
(IV)



(V)



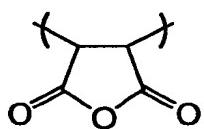
(VI)



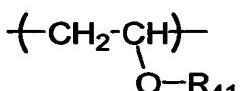
(VII)

【0031】

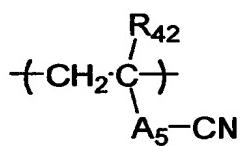
【化16】



(XV)



(XVI)



(XVII)

【0032】

R_5 は水素原子、置換基を有していても良い、アルキル基、パーフルオロアルキル基、单環又は多環のシクロアルキル基、アシリル基、アルコキシカルボニル基

を表す。

R_6 、 R_7 、 R_8 は同じでも異なっていても良く、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有していても良い、アルキル基、パーフルオロアルキル基、アルコキシ基を表す。

R_9 、 R_{10} は同じでも異なっていても良く、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、置換基を有していても良い、アルキル基又はハロアルキル基を表す。

R_{11} 、 R_{12} は同じでも異なっていても良く、水素原子、ヒドロキシル基、ハロゲン原子、シアノ基、アルコキシ基、アシル基又は置換基を有していても良いアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基もしくはアリール基を表す。

A_1 、 A_2 は、単結合、置換基を有しても良い、2価のアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基もしくはアリーレン基、又は $-O-CO-R_{22}-$ 、 $-CO-O-R_{23}-$ 、 $-CO-N(R_{24})-R_{25}-$ を表す。

R_{22} 、 R_{23} 、 R_{25} は同じでも異なっていても良く、単結合、又はエーテル基、エステル基、アミド基、ウレタン基もしくはウレイド基を有しても良い、2価のアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基又はアリーレン基を表す。

R_{24} は水素原子、置換基を有していても良い、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基又はアリール基を表す。

n は0又は1を表す。

R_{41} は置換基を有していても良い、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基もしくはアリール基を表す。

R_{42} は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、置換基を有していても良い、アルキル基又はハロアルキル基を表す。

A_5 は単結合、置換基を有しても良い、2価のアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基もしくはアリーレン基、又は $-O-CO-R_{22}-$ 、 $-CO-O-R_{23}-$ 、 $-CO-N(R_{24})-R_{25}-$ を表す。

【0033】

以下に、好ましい態様を記載する。

(9) 更に(D)酸拡散抑制剤として、塩基性窒素原子を有する化合物を含有

することを特徴とする前記(1)～(8)のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【0034】

(10) (B) 成分の化合物が、活性光線又は放射線の照射により、炭素原子数2以上のパーフルオロアルキルスルホン酸、パーフルオロアリールスルホン酸、もしくはパーフルオロアルキル基が置換したアリールスルホン酸を発生するスルホニウム塩、又はヨードニウム塩の化合物から選択されることを特徴とする前記(1)～(9)のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【0035】

(11) 露光光源として、160nm以下の真空紫外光を使用することを特徴とする前記(1)～(10)のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【0036】

【発明の実施の形態】

以下、本発明に使用する化合物について詳細に説明する。

[1] 本発明(A)のフッ素基含有樹脂

本発明(A)におけるフッ素基含有樹脂は、フッ素原子が置換した構造をポリマーの主鎖及び／又は側鎖に有し、且つ酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解度を増大する基を有することを特徴とする樹脂であり、好ましくはパーフルオロアルキレン基、パーフルオロアリーレン基から選択される部位を、ポリマー骨格の主鎖に少なくとも一つ有するか、パーフルオロアルキル基、パーフルオロアリール基、ヘキサフルオロー-2-プロパノール基、及びヘキサフルオロー-2-プロパノール基のOH基を保護した基から選択される部位を、ポリマー骨格の側鎖に少なくとも一つ有するフッ素基含有樹脂である。

【0037】

具体的には、一般式(I)～(X)で示される繰り返し単位を少なくとも一つ有する樹脂であり、好ましくは更に一般式(XI)～(XIII)で示される繰り返し単位を少なくとも一つ有する酸分解性基を有するフッ素基含有樹脂である。

またフッ素基含有樹脂の親疎水性、ガラス転移点、露光光に対する透過率等の物性を制御する為、あるいはポリマー合成時の重合性を制御する為に、一般式(

XV) ~ (XVII) で示される無水マレイン酸、ビニルエーテル又はシアノ基を含有するビニル化合物から由来される繰り返し単位を少なくとも一つ有しても良い。

【0038】

一般式中、 R_0 、 R_1 は水素原子、フッ素原子、置換基を有していても良い、アルキル基、パーフルオロアルキル基、シクロアルキル基もしくはアリール基を表す。

R_2 ~ R_4 は置換基を有していても良い、アルキル基、パーフルオロアルキル基、シクロアルキル基もしくはアリール基を表す。また R_0 と R_1 、 R_0 と R_2 、 R_3 と R_4 が結合し環を形成しても良い。

R_5 は水素原子、置換基を有していても良い、アルキル基、パーフルオロアルキル基、单環又は多環のシクロアルキル基、アシル基、アルコキシカルボニル基を表す。

R_6 、 R_7 、 R_8 は同じでも異なっていても良く、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有していても良い、アルキル基、パーフルオロアルキル基、アルコキシ基を表す。

【0039】

R_9 、 R_{10} は同じでも異なっていても良く、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、置換基を有していても良い、アルキル基又はハロアルキル基を表す。

R_{11} 、 R_{12} は同じでも異なっていても良く、水素原子、ヒドロキシル基、ハロゲン原子、シアノ基、アルコキシ基、アシル基又は置換基を有していても良いアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基もしくはアリール基を表す。

R_{13} 、 R_{14} は同じでも異なっていても良く、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、置換基を有していても良い、アルキル基又はハロアルキル基を表す。

【0040】

R_{15} はフッ素原子を有する、アルキル基、单環又は多環のシクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基もしくはアリール基を表す。

R_{16} 、 R_{17} 、 R_{18} は同じでも異なっていても良く、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、置換基を有していても良い、アルキル基、パーフルオロアルキル基、

アルコキシ基、 $-CO-O-R_{15}$ を表す。

R_{19} 、 R_{20} 、 R_{21} は同じでも異なっていても良く、水素原子、フッ素原子、フッ素原子を有する、アルキル基、単環又は多環のシクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基もしくはアルコキシ基を表す。但し R_{19} 、 R_{20} 、 R_{21} の少なくとも一つは水素原子以外の基である。

【0041】

A_1 、 A_2 は、単結合、置換基を有しても良い、2価のアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基もしくはアリーレン基、又は $-O-CO-R_{22}-$ 、 $-CO-O-R_{23}-$ 、 $-CO-N(R_{24})-R_{25}-$ を表す。

R_{22} 、 R_{23} 、 R_{25} は同じでも異なっていても良く、単結合、又はエーテル基、エステル基、アミド基、ウレタン基もしくはウレイド基を有しても良い、2価のアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基又はアリーレン基を表す。 R_{24} は水素原子、置換基を有しても良い、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基又はアリール基を表す。

【0042】

R_{26} 、 R_{27} 、 R_{32} は同じでも異なっていても良く、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、置換基を有しても良い、アルキル基又はハロアルキル基を表す。

R_{28} 、 R_{33} は $-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ 、 $-C(R_{36})(R_{37})(OR_{39})$ 、もしくは上記一般式(XIV)の基を表す。

R_{29} 、 R_{30} 、 R_{31} は同じでも異なっていても良く、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、置換基を有しても良い、アルキル基、パーフルオロアルキル基、アルコキシ基、 $-CO-O-R_{28}$ を表す。

【0043】

R_{34} 、 R_{35} は同じでも異なっていても良く、水素原子、ヒドロキシル基、ハロゲン原子、シアノ基、アルコキシ基、アシル基、又は置換基を有しても良い、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基もしくはアリール基を表す。

R_{36} 、 R_{37} 、 R_{38} 、 R_{39} は同じでも異なっていても良く、置換基を有しても良い、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラル

キル基もしくはアリール基を表す。R₃₆、R₃₇、R₃₈の内の2つ、又はR₃₆、R₃₇、R₃₉の内の2つが結合して環を形成しても良い。また、形成された環には、オキソ基を含有していてもよい。

R₄₀は置換基を有していても良い、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基もしくはアリール基を表す。

【0044】

A₃～A₄は、単結合、置換基を有していても良い、2価のアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基もしくはアリーレン基、又は-O-CO-R₂₂-、-CO-O-R₂₃-、-CO-N(R₂₄)-R₂₅-を表す。

Zは炭素原子と共に單環又は多環の脂環式基を構成する原子団を表す。

【0045】

R₄₁は置換基を有していても良い、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基もしくはアリール基を表す。

R₄₂は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、置換基を有していても良い、アルキル基又はハロアルキル基を表す。

A₅は単結合、置換基を有していても良い、2価のアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基もしくはアリーレン基、又は-O-CO-R₂₂-、-CO-O-R₂₃-、-CO-N(R₂₄)-R₂₅-を表す。

nは0又は1を表し、x、y、zは0～4の整数を表す。

【0046】

また上記アルキル基としては、例えば炭素数1～8個のアルキル基であって、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基を好ましく挙げることができる。

シクロアルキル基としては单環型でも良く、多環型でも良い。单環型としては炭素数3～8個のものであって、例えばシクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基を好ましく挙げることができる。多環型としては炭素数6～20個のものであって、例えばアダマンチル基、ノルボルニル基、イソボロニル基、カンファニル基、ジシクロベンチル基、α-ピネル基、トリシクロデカニル基、テトシクロドデシル基、アンドロスタ

ニル基等を好ましく挙げることができる。但し、上記の単環又は多環のシクロアルキル基中の炭素原子が、酸素原子等のヘテロ原子に置換されていても良い。

【0047】

パーグルオロアルキル基としては、例えば炭素数4～12個のものであって、具体的にはパーグルオロブチル基、パーグルオロヘキシル基、パーグルオロオクチル基、パーグルオロオクチルエチル基、パーグルオロドデシル基等を好ましくあげることができる。

ハロアルキル基としては、例えば炭素数1～4個のハロアルキル基であって、具体的にはクロロメチル基、クロロエチル基、クロロプロピル基、クロロブチル基、ブロモメチル基、ブロモエチル基等を好ましく挙げることができる。

【0048】

アリール基としては、例えば炭素数6～15個のアリール基であって、具体的には、フェニル基、トリル基、ジメチルフェニル基、2, 4, 6-トリメチルフェニル基、ナフチル基、アントリル基、9, 10-ジメトキシアントリル基等を好ましく挙げることができる。

アラルキル基としては、例えば炭素数7～12個のアラルキル基であって、具体的には、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基等を好ましく挙げることができる。

アルケニル基としては、例えば炭素数2～8個のアルケニル基であって、具体的には、ビニル基、アリル基、ブテニル基、シクロヘキセニル基を好ましく挙げることができる。

【0049】

アルコキシ基としては、例えば炭素数1～8個のアルコキシ基であって、具体的には、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、iso-プロポキシ基、ブトキシ基、ペントキシ基、アリルオキシ基、オクトキシ基等を好ましく挙げることができる。

アシル基としては、例えば炭素数1～10個のアシル基であって、具体的には、ホルミル基、アセチル基、プロパノイル基、ブタノイル基、ピバロイル基、オクタノイル基、ベンゾイル基等を好ましく挙げることができる。

アルコキシカルボニル基としては、i-プロポキシカルボニル基、t-ブトキシカルボニル基、t-アミロキシカルボニル基、1-メチル-1-シクロヘキシルオキシカルボニル基等、好ましくは2級、より好ましくは3級のアルコキシカルボニル基が挙げられる。

【0050】

またアルキレン基としては、好ましくは置換基を有していても良いメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、オクチレン基等の炭素数1～8個のものが挙げられる。

アルケニレン基としては、好ましくは置換基を有していても良いエテニレン基、プロペニレン基、ブテニレン基等の炭素数2～6個のものが挙げられる。

シクロアルキレン基としては、好ましくは置換基を有していても良いシクロペンチレン基、シクロヘキシレン基等の炭素数5～8個のものが挙げられる。

アリーレン基としては、好ましくは置換基を有していても良いフェニレン基、トリレン基、ナフチレン基等の炭素数6～15個のものが挙げられる。

【0051】

また R_0 と R_1 、 R_0 と R_2 、 R_3 と R_4 が結合して形成した環としては、例えば5～7員環であり、具体的にはフッ素が置換したペンタン環、ヘキサン環、フラン環、ジオキソノール環、1, 3-ジオキソラン環等が挙げられる。

R_{36} ～ R_{38} の内の2つ、又は R_{36} ～ R_{37} と R_{39} の内の2つが結合して形成した環としては、例えば3～8員環であり、具体的にはシクロプロパン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、フラン環、ピラン環等を好ましく挙げができる。

【0052】

Zは単環又は多環の脂環式基を構成する原子団を表し、形成される脂環式基としては、単環型として炭素数3～8個のものであって、例えばシクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基を好ましく挙げができる。多環型としては炭素数6～20個のものであって、例えばアダマンチル基、ノルボルニル基、イソボロニル基、カンファニル基、ジシクロペンチル基、a-ピネル基、トリシクロデカニル基、テトシクロドテ

シル基、アンドロスタニル基等を好ましく挙げることができる。

【0053】

またこれらの基に置換される置換基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アミノ基、アミド基、ウレイド基、ウレタン基、ヒドロキシル基、カルボキシル基等の活性水素を有するものや、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子）、アルコキシ基（メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等）、チオエーテル基、アシル基（アセチル基、プロパノイル基、ベンゾイル基等）、アシロキシ基（アセトキシ基、プロパノイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等）、アルコキカルボニル基（メトキカルボニル基、エトキカルボニル基、プロポキカルボニル基等）、シアノ基、ニトロ基等が挙げられる。

ここで、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基は上記で示したものが挙げられるが、アルキル基は、更にフッソ原子、シクロアルキル基で置換されていても良い。

【0054】

本発明のフッ素基含有樹脂に含まれる、酸の作用により分解しアルカリ可溶性を示す基としては、例えば $-O-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ 、 $-O-C(R_{36})(R_{37})(OR_{39})$ 、 $-O-COO-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ 、 $-O-C(R_{01})(R_{02})COO-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ 、 $-COO-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ 、 $-COO-C(R_{36})(R_{37})(OR_{39})$ 等が挙げられる。

$R_{36} \sim R_{39}$ は上記と同義であり、 R_{01} 、 R_{02} は水素原子、上記で示した置換基を有していても良いアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、もしくはアリール基を表す。

【0055】

好ましい具体例としては、t-ブチル基、t-アミル基、1-アルキル-1-シクロヘキシル基、2-アルキル-2-アダマンチル基、2-アダマンチル-2-プロピル基、2-(4-メチルシクロヘキシル)-2-プロピル基等の3級アルキル基のエーテル基又はエステル基、1-アルコキシ-1-エトキシ基、テトラヒドロピラニル基等のアセタール基又はアセタールエステル基、t-アルキル

カーボネート基、*t*-アルキルカルボニルメトキシ基等が好ましく挙げられる。

【0056】

一般式(I)～(X)で示される繰り返し単位の含量の合計は、全ポリマー組成中において10～80モル%、好ましくは30～70モル%、更に好ましくは35～65モル%の範囲で使用される。

一般式(XI)～(XIII)で表される繰り返し単位の含量は、全ポリマー組成中において0～70モル%、好ましくは10～60モル%、更に好ましくは20～50モル%の範囲で使用される。

一般式(XV)～(XVII)で表される繰り返し単位の含量は、全ポリマー組成中において0～70モル%、好ましくは10～60モル%、更に好ましくは20～50モル%の範囲で使用される。

【0057】

本発明の(A)の樹脂としては、一般式(I)～(III)で示される繰り返し単位を少なくとも一つと、一般式(IV)～(VI)で示される繰り返し単位を少なくとも一つを有することが更に好ましい。

また、本発明の(A)の樹脂としては、一般式(IV)～(VI)で示される繰り返し単位を少なくとも一つと、一般式(VIII)～(X)で示される繰り返し単位を少なくとも一つを有することが上記と同様に更に好ましい。

【0058】

更に、本発明の(A)の樹脂としては、一般式(IV)～(VII)で示される繰り返し単位を少なくとも一つと、一般式(XV)～(XVII)で示される繰り返し単位を少なくとも一つを有することが上記と同様に更に好ましい。

これにより、樹脂における157nmの透過性を十分に高め、且つ耐ドライエッキング性の低下を抑えることができる。

【0059】

本発明の(A)の樹脂が、一般式(I)～(III)で示される繰り返し単位を少なくとも一つと、一般式(IV)～(VI)で示される繰り返し単位を少なくとも一つを有する場合、一般式(I)～(III)で示される繰り返し単位の含量の合計は、全ポリマー組成中において0～70モル%、好ましくは10～60モル%

、更に好ましくは20～50モル%の範囲で使用される。

一般式(IV)～(VI)で表される繰り返し単位の含量の合計は、全ポリマー組成中において10～80モル%、好ましくは30～70モル%、更に好ましくは35～65モル%の範囲で使用される。

【0060】

本発明の(A)の樹脂が、一般式(IV)～(VI)で示される繰り返し単位を少なくとも一つと、一般式(VIII)～(X)で示される繰り返し単位を少なくとも一つを有する場合、一般式(IV)～(VI)で示される繰り返し単位の含量の合計は、全ポリマー組成中において10～80モル%、好ましくは30～70モル%、更に好ましくは35～65モル%の範囲で使用される。

一般式(VIII)～(X)で表される繰り返し単位の含量の合計は、全ポリマー組成中において0～70モル%、好ましくは10～60モル%、更に好ましくは20～50モル%の範囲で使用される。

【0061】

本発明の(A)の樹脂が、一般式(IV)～(VII)で示される繰り返し単位を少なくとも一つと、一般式(XV)～(XVII)で示される繰り返し単位を少なくとも一つを有する場合、一般式(IV)～(VII)で示される繰り返し単位の含量の合計は、全ポリマー組成中において10～80モル%、好ましくは30～70モル%、更に好ましくは35～65モル%の範囲で使用される。

一般式(XV)～(XVII)で表される繰り返し単位の含量の合計は、全ポリマー組成中において0～70モル%、好ましくは10～60モル%、更に好ましくは20～50モル%の範囲で使用される。

【0062】

本発明(A)の樹脂は、上記のような繰り返し構造単位以外にも、更に本発明のポジ型レジストの性能を向上させる目的で、他の重合性モノマーを共重合させても良い。

【0063】

使用することができる共重合モノマーとしては、以下に示すものが含まれる。例えば、上記以外のアクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリル酸エ

ステル類、メタクリルアミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類、スチレン類、クロトン酸エステル類などから選ばれる付加重合性不飽和結合を1個有する化合物である。

【0064】

具体的には、例えばアクリル酸エステル類、例えばアルキル（アルキル基の炭素原子数は1～10のものが好ましい）アクリレート（例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸 t -ブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸- t -オクチル、クロルエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート2、2-ジメチルヒドロキシプロピルアクリレート、5-ヒドロキシペンチルアクリレート、トリメチロールプロパンモノアクリレート、ペントエリスリトールモノアクリレート、グリシジルアクリレート、ベンジルアクリレート、フルフリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、など）アリールアクリレート（例えばフェニルアクリレートなど）；

【0065】

メタクリル酸エステル類、例えば、アルキル（アルキル基の炭素原子数は1～10のものが好ましい）メタクリレート（例えば、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、 t -ブチルメタクリレート、アミルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、クロルベンジルメタクリレート、オクチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、5-ヒドロキシペンチルメタクリレート、2，2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、トリメチロールプロパンモノメタクリレート、ペントエリスリトールモノメタクリレート、グリシジルメタクリレート、フルフリルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレートなど）、アリールメタクリレート（例えば、フェニルメタクリレート、クレジルメタクリレート、ナフチルメタクリレートなど）；

【0066】

アクリルアミド類、例えば、アクリルアミド、N-アルキルアクリルアミド、（

アルキル基としては、炭素原子数1～10のもの、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、*t*-ブチル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロヘキシル基、ベンジル基、ヒドロキシエチル基、ベンジル基などがある。）、N-アリールアクリルアミド（アリール基としては、例えばフェニル基、トリル基、ニトロフェニル基、ナフチル基、シアノフェニル基、ヒドロキシフェニル基、カルボキシフェニル基などがある。）、N，N-ジアルキルアクリルアミド（アルキル基としては、炭素原子数1～10のもの、例えば、メチル基、エチル基、ブチル基、イソブチル基、エチルヘキシル基、シクロヘキシル基などがある。）、N，N-ジアリールアクリルアミド（アリール基としては、例えばフェニル基などがある。）、N-メチル-N-フェニルアクリルアミド、N-ヒドロキシエチル-N-メチルアクリルアミド、N-2-アセトアミドエチル-N-アセチルアクリルアミドなど；

【0067】

メタクリルアミド類、例えば、メタクリルアミド、N-アルキルメタクリルアミド（アルキル基としては、炭素原子数1～10のもの、例えば、メチル基、エチル基、*t*-ブチル基、エチルヘキシル基、ヒドロキシエチル基、シクロヘキシル基などがある。）、N-アリールメタクリルアミド（アリール基としては、フェニル基などがある。）、N，N-ジアルキルメタクリルアミド（アルキル基としては、エチル基、プロピル基、ブチル基などがある。）、N，N-ジアリールメタクリルアミド（アリール基としては、フェニル基などがある。）、N-ヒドロキシエチル-N-メチルメタクリルアミド、N-メチル-N-フェニルメタクリルアミド、N-エチル-N-フェニルメタクリルアミドなど；アリル化合物、例えば、アリルエステル類（例えば、酢酸アリル、カプロン酸アリル、カプリル酸アリル、ラウリン酸アリル、パルミチン酸アリル、ステアリン酸アリル、安息香酸アリル、アセト酢酸アリル、乳酸アリルなど）、アリルオキシエタノールなど；

【0068】

ビニルエーテル類、例えば、アルキルビニルエーテル（例えば、ヘキシルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、デシルビニルエーテル、エチルヘキシルビ

ニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル、エトキシエチルビニルエーテル、クロルエチルビニルエーテル、1-メチル-2,2-ジメチルプロピルビニルエーテル、2-エチルブチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ジエチレングリコールビニルエーテル、ジメチルアミノエチルビニルエーテル、ジエチルアミノエチルビニルエーテル、ブチルアミノエチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、テトラヒドロフルフリルビニルエーテルなど)、ビニルアリールエーテル(例えばビニルフェニルエーテル、ビニルトリルエーテル、ビニルクロルフェニルエーテル、ビニル-2,4-ジクロルフェニルエーテル、ビニルナフチルエーテル、ビニルアントラニルエーテルなど)；

【0069】

ビニルエステル類、例えば、ビニルブチレート、ビニルイソブチレート、ビニルトリメチルアセテート、ビニルジエチルアセテート、ビニルバレート、ビニルカプロエート、ビニルクロルアセテート、ビニルジクロルアセテート、ビニルメトキシアセテート、ビニルブトキシアセテート、ビニルフェニルアセテート、ビニルアセトアセテート、ビニルラクテート、ビニル- β -フェニルブチレート、ビニルシクロヘキシルカルボキシレート、安息香酸ビニル、サルチル酸ビニル、クロル安息香酸ビニル、テトラクロル安息香酸ビニル、ナフトエ酸ビニルなど；

【0070】

スチレン類、例えば、スチレン、アルキルスチレン(例えば、メチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、エチルスチレン、ジエチルスチレン、イソプロピルスチレン、ブチルスチレン、ヘキシルスチレン、シクロヘキシルスチレン、デシルスチレン、ベンジルスチレン、クロルメチルスチレン、トリフルオルメチルスチレン、エトキシメチルスチレン、アセトキシメチルスチレンなど)、アルコキシスチレン(例えば、メトキシスチレン、4-メトキシ-3-メチルスチレン、ジメトキシスチレンなど)、ハロゲンスチレン(例えば、クロルスチレン、ジクロルスチレン、トリクロルスチレン、テトラクロルスチレン、ペンタクロルスチレン、ブロムスチレン、ジブロムスチレン、ヨードスチレン、フルオルスチレン、トリフルオルスチレン、2-ブロム-4-トリフルオルメチルスチレン、4-フルオル-3-トリフルオルメチルスチレンなど)、カルボキシス

チレン、ビニルナフタレン；

【0071】

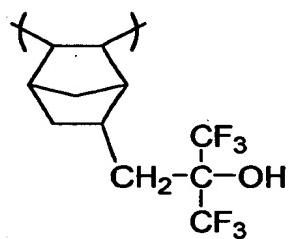
クロトン酸エステル類、例えば、クロトン酸アルキル（例えば、クロトン酸ブチル、クロトン酸ヘキシル、グリセリンモノクロトネートなど）；イタコン酸ジアルキル類（例えば、イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジブチルなど）；マレイン酸あるいはスマール酸のジアルキルエステル類（例えば、ジメチルマレレート、ジブチルスマレートなど）、無水マレイン酸、マレイミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、マレイロニトリル等がある。その他、一般的には共重合可能である付加重合性不飽和化合物であればよい。

【0072】

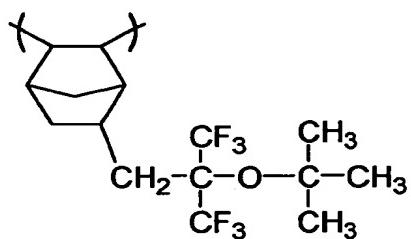
以下に一般式（I）～（X）で表される繰り返し構造単位の具体例を示すが、本発明がこれに限定されるものではない。

【0073】

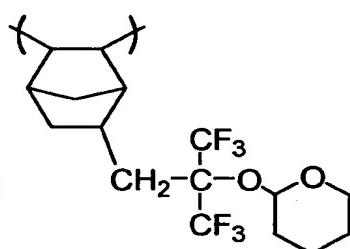
【化18】



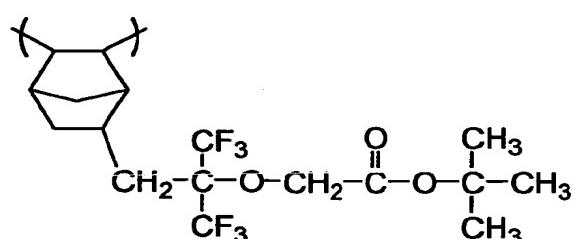
(F-19)



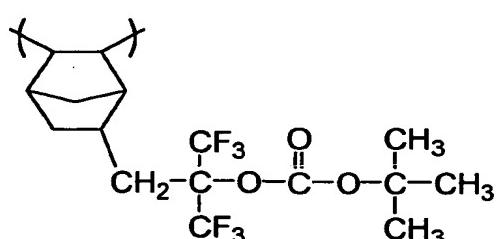
(F-20)



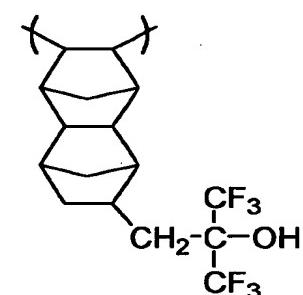
(F-21)



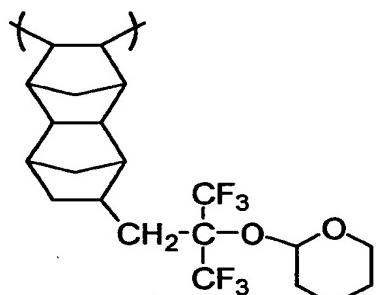
(F-22)



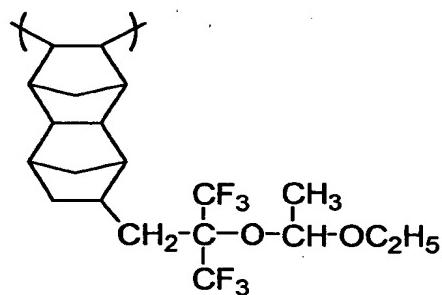
(F-23)



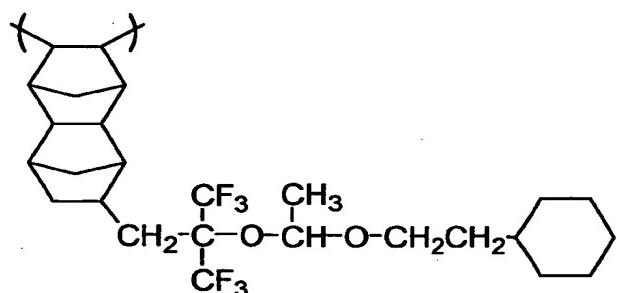
(F-24)



(F-25)

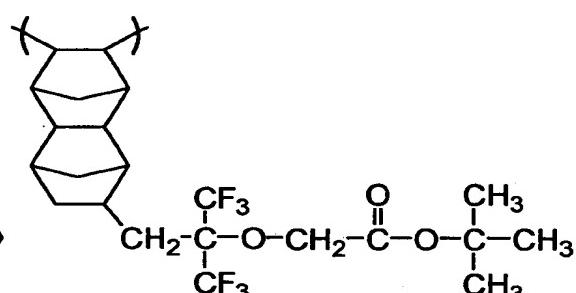


(F-26)



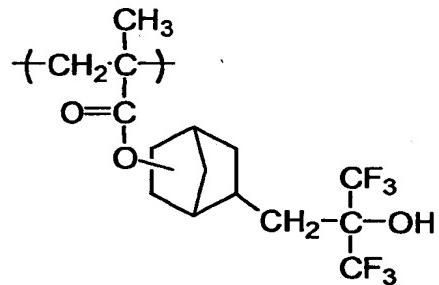
(F-27)

【0075】

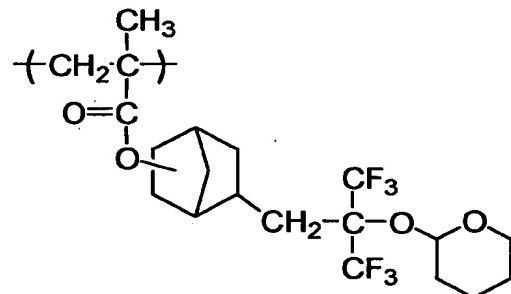


(F-28)

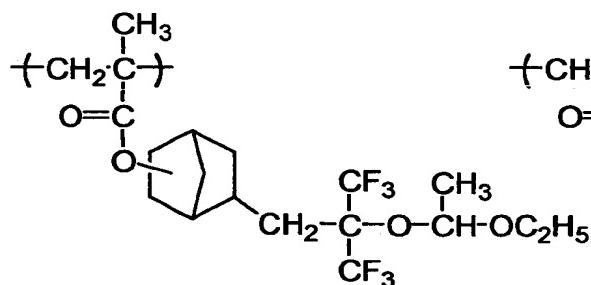
【化19】



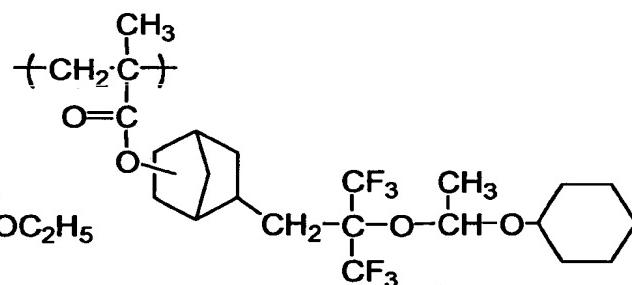
(F-29)



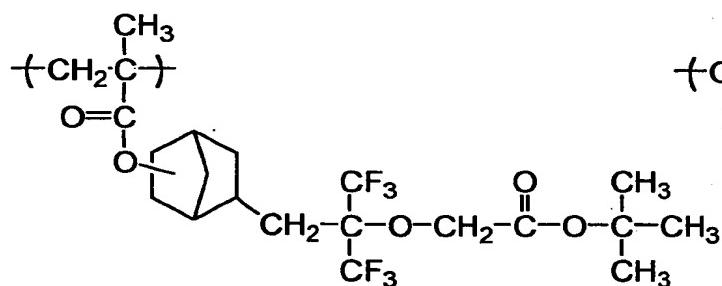
(F-30)



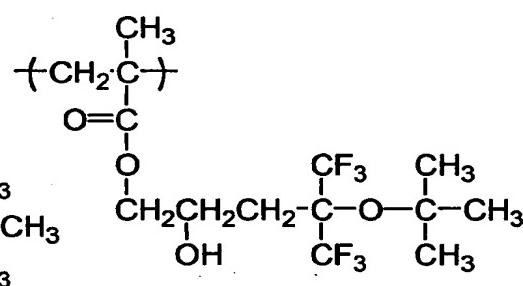
(F-31)



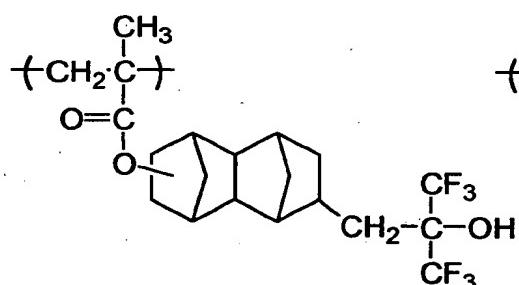
(F-32)



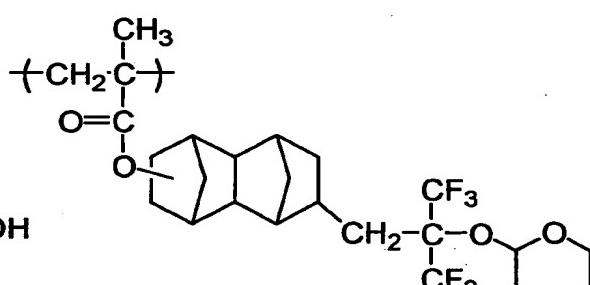
(F-33)



(F-34)



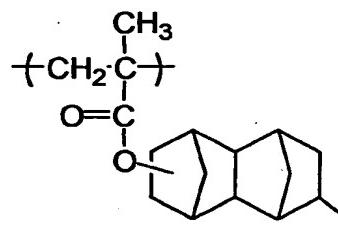
(F-35)



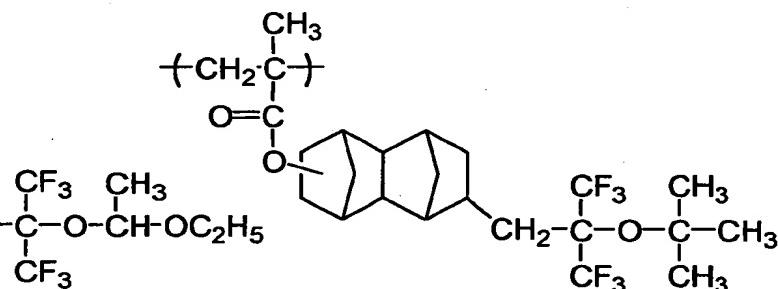
(F-36)

【0076】

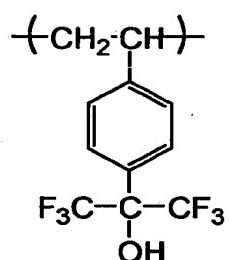
【化20】



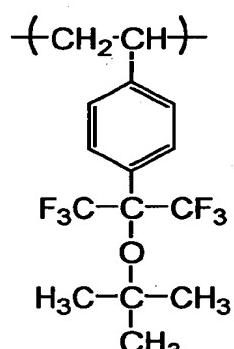
(F-37)



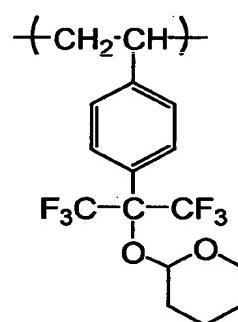
(F-38)



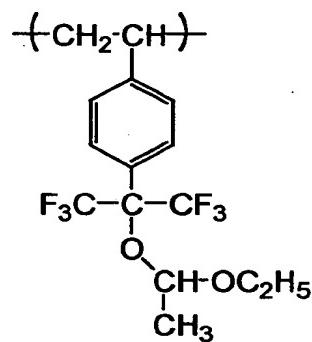
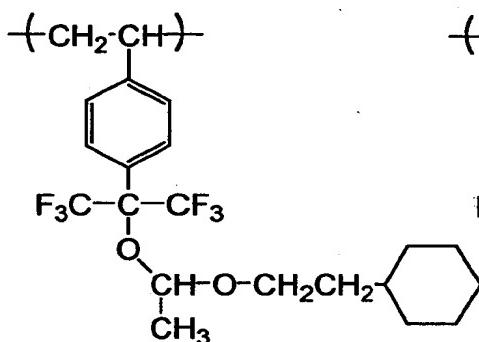
(F-39)



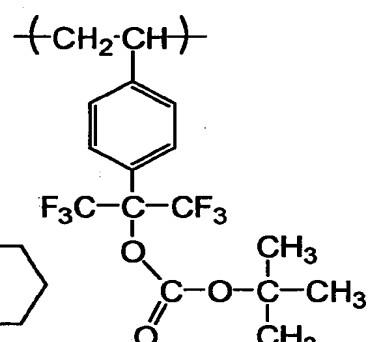
(F-40)



(F-41)

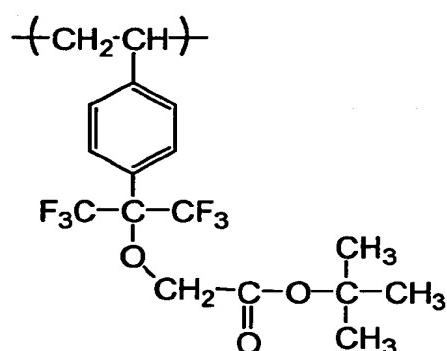
(F-42)
【0077】

(F-43)

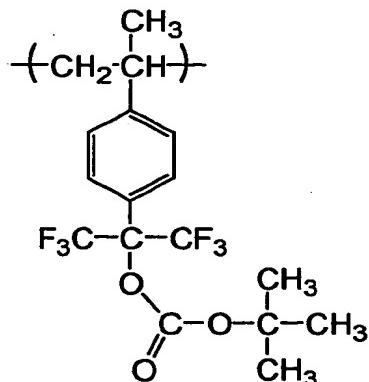


(F-44)

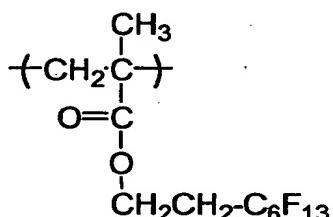
【化21】



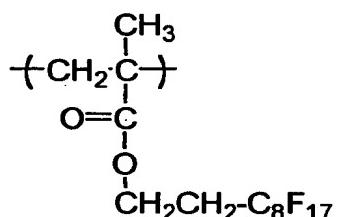
(F-45)



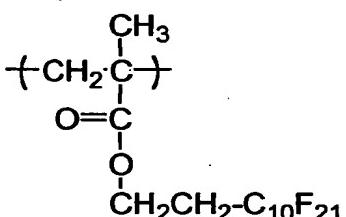
(F-46)



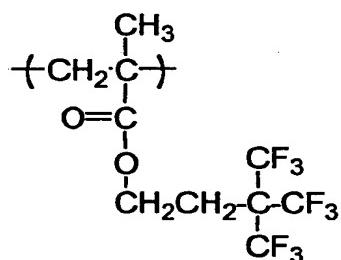
(F-47)



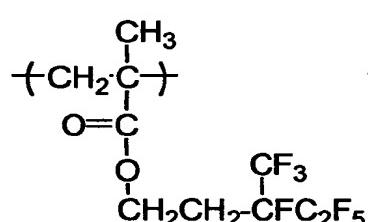
(F-48)



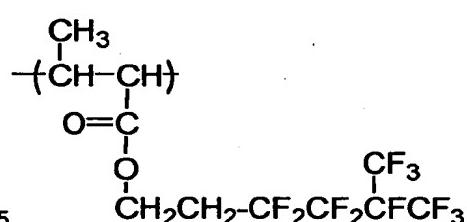
(F-49)



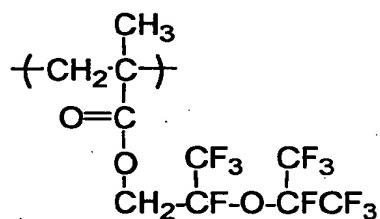
(F-50)



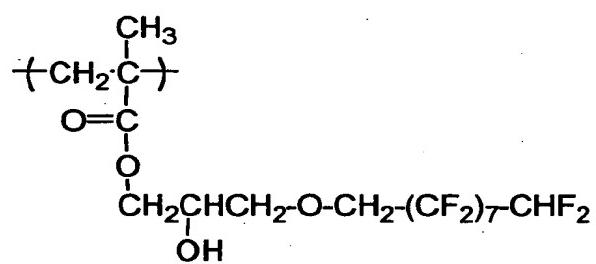
(F-51)



(F-52)



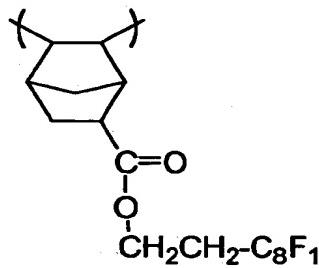
(F-53)



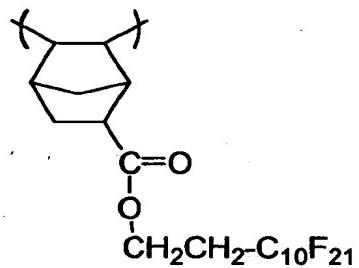
(F-54)

【0078】

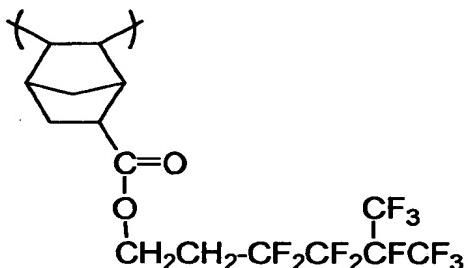
【化 2 2】



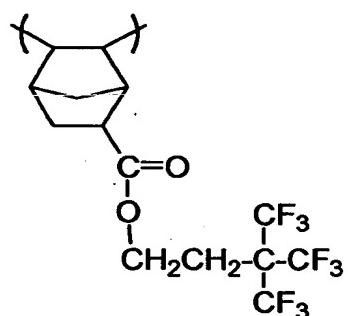
(F-55)



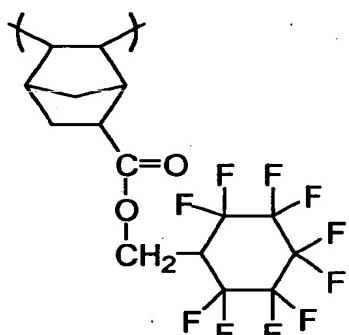
(F-56)



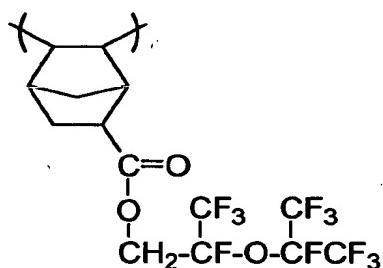
(F-57)



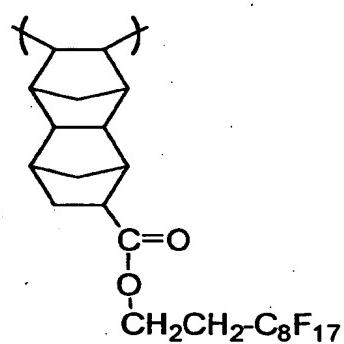
(F-58)



(F-59)

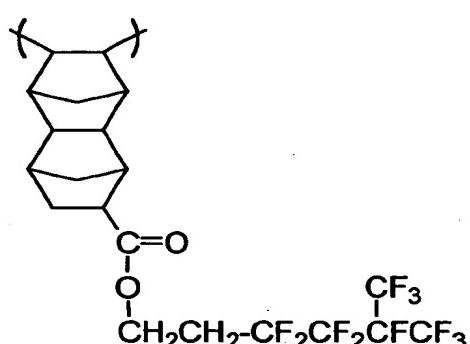


(F-60)



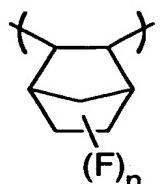
(F-61)

[0079]

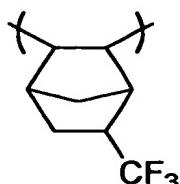


(F-62)

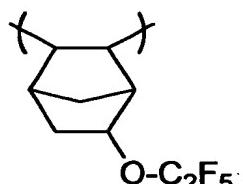
【化23】

 $n=8$

(F-63)



(F-64)



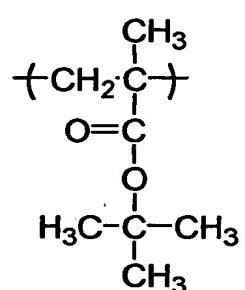
(F-65)

【0080】

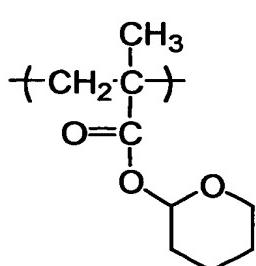
また一般式 (XI) ~ (XIII) で表される繰り返し構造単位の具体例を示すが、本発明がこれに限定されるものではない。

【0081】

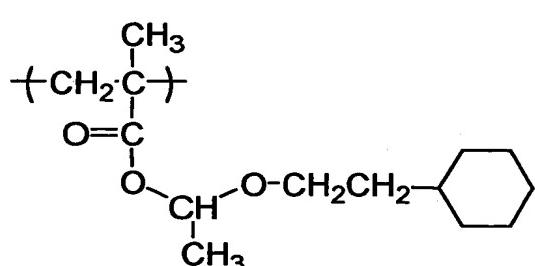
【化24】



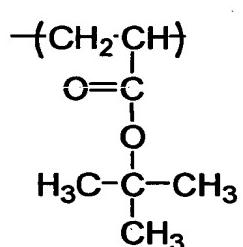
(B-1)



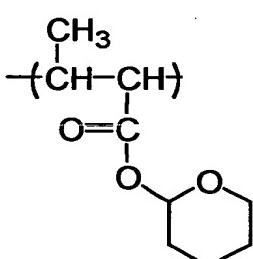
(B-2)



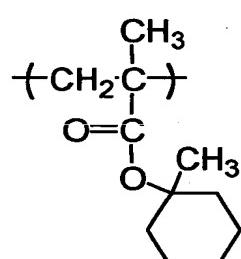
(B-3)



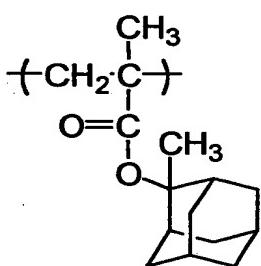
(B-4)



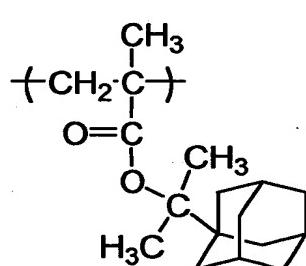
(B-5)



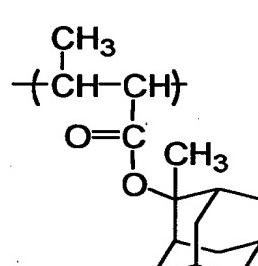
(B-6)



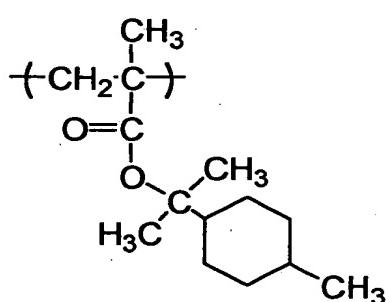
(B-7)



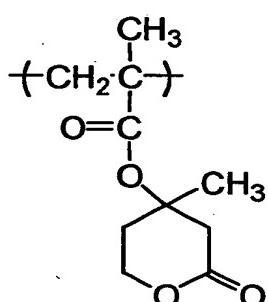
(B-8)



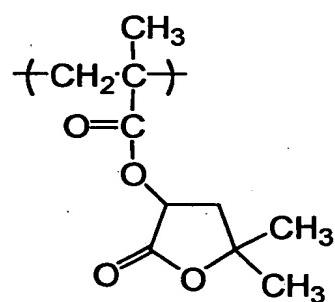
(B-9)



(B-10)



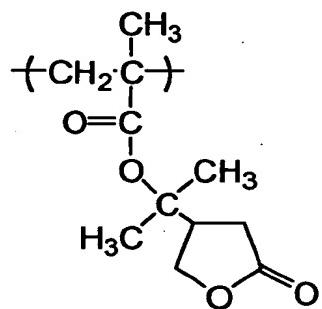
(B-11)



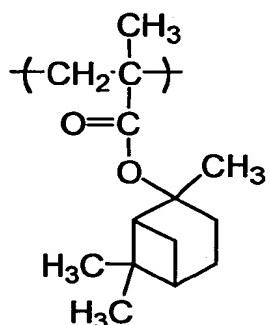
(B-12)

【0082】

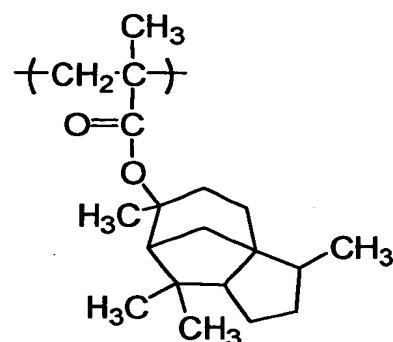
【化25】



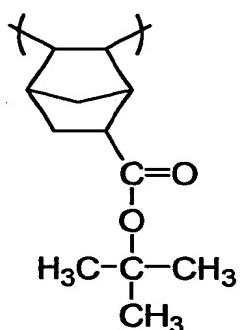
(B-13)



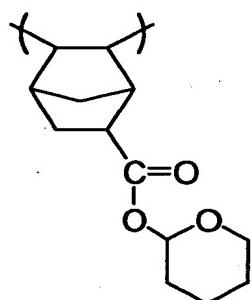
(B-14)



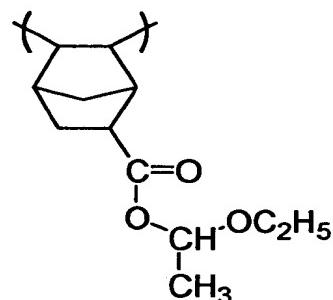
(B-15)



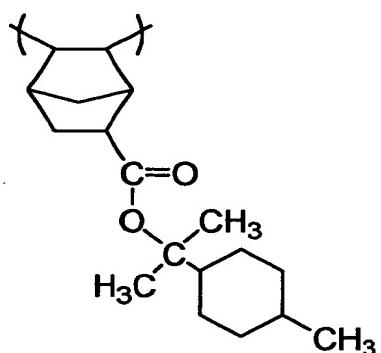
(B-16)



(B-17)

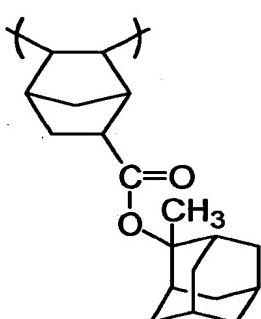


(B-18)

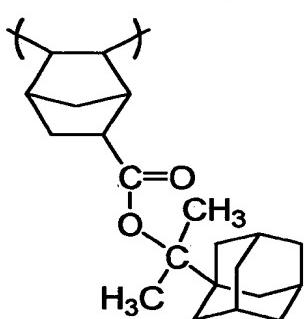


(B-19)

【0083】

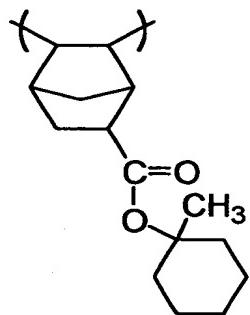


(B-20)

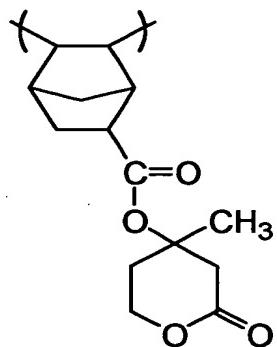


(B-21)

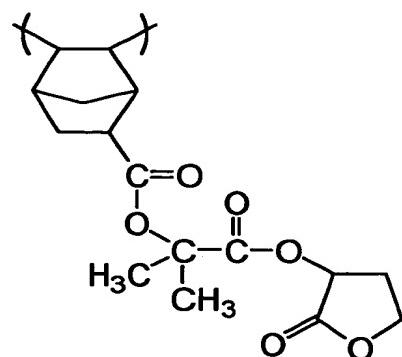
【化26】



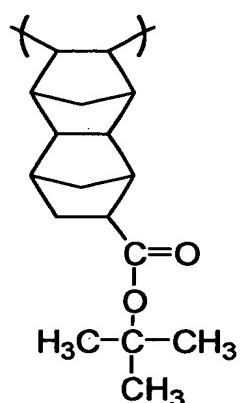
(B-22)



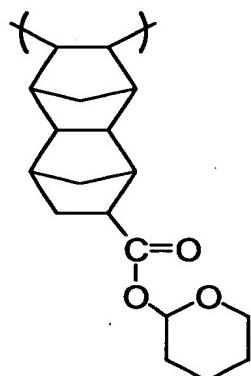
(B-23)



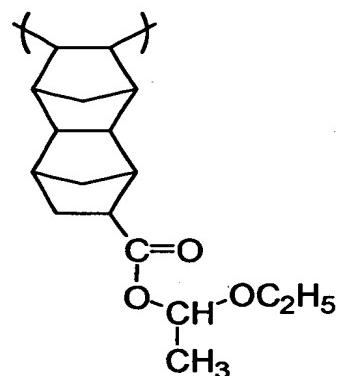
(B-24)



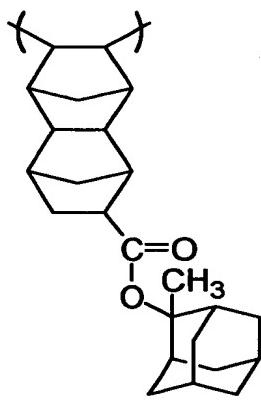
(B-25)



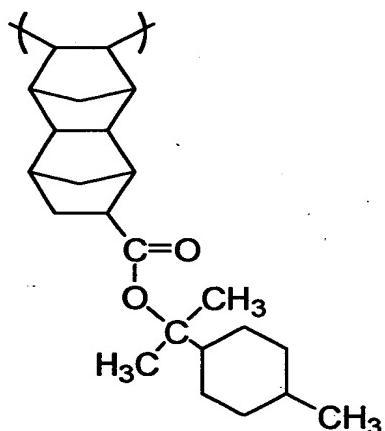
(B-26)



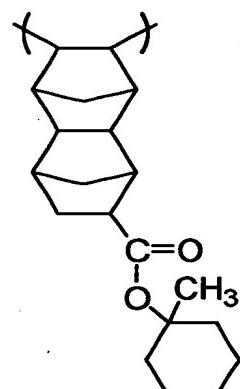
(B-27)



(B-28)



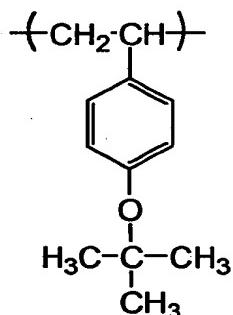
(B-29)



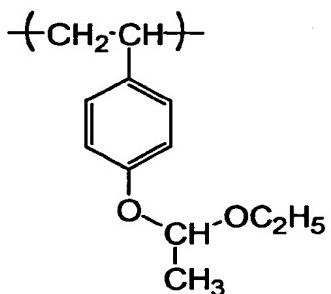
(B-30)

【0084】

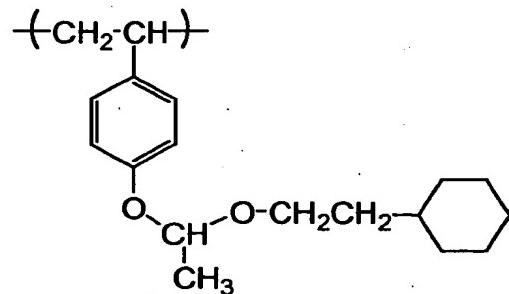
【化27】



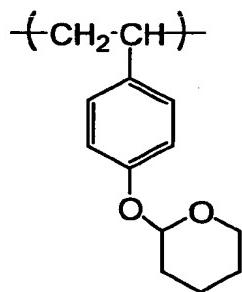
(B-31)



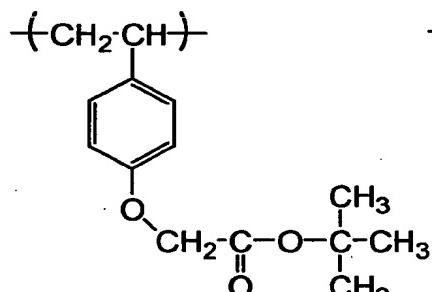
(B-32)



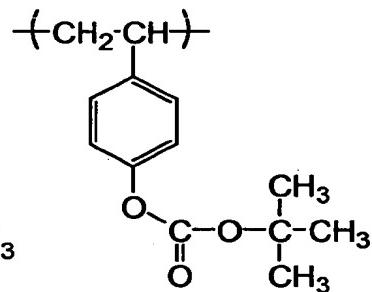
(B-33)



(B-34)



(B-35)



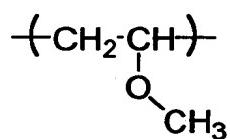
(B-36)

【0085】

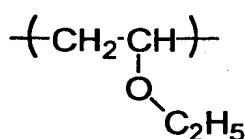
また一般式 (XVI) ~ (XVII) で表される繰り返し構造単位の具体例を示すが、本発明がこれに限定されるものではない。

【0086】

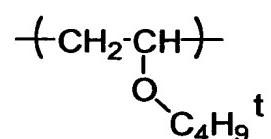
【化28】



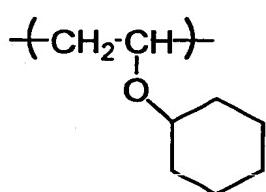
(C-1)



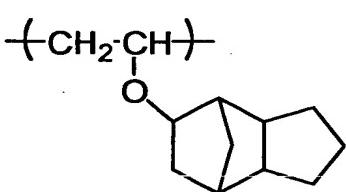
(C-2)



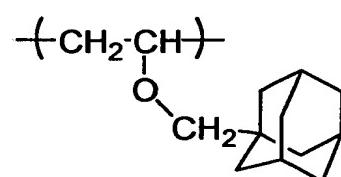
(C-3)



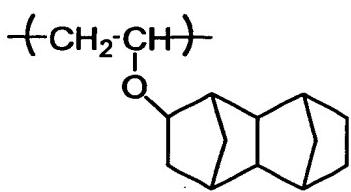
(C-4)



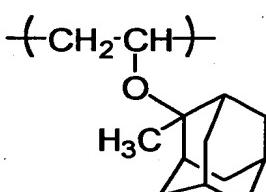
(C-5)



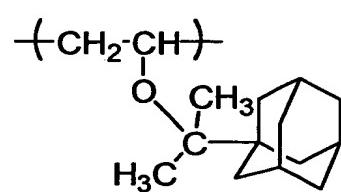
(C-6)



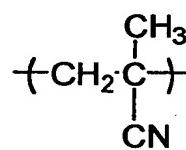
(C-7)



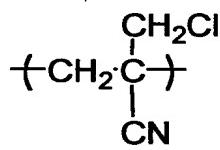
(C-8)



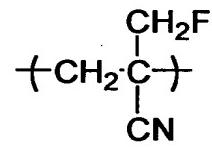
(C-9)



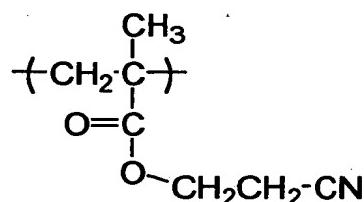
(C-10)



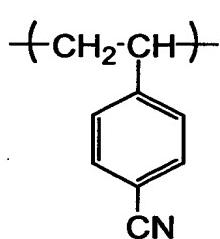
(C-11)



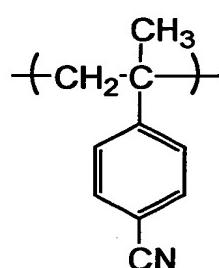
(C-12)



(C-13)



(C-14)



(C-15)

【0087】

上記具体例で表される繰り返し構造単位は、各々1種で使用しても良いし、複数を混合して用いても良い。

上記繰り返し構造単位を有する本発明の樹脂（A）の好ましい分子量は、重量平均で1,000～200,000であり、更に好ましくは3,000～20,000の範囲で使用される。分子量分布は1～10であり、好ましくは1～3、更に好ましくは1～2の範囲のものが使用される。分子量分布の小さいものほど、解像度、レジスト形状、及びレジストパターンの側壁がスムーズであり、ラフネス性に優れる。

【0088】

本発明の樹脂（A）の添加量は組成物の全固形分を基準として、50～100重量%、好ましくは60～98重量%、更に好ましくは65～95重量%の範囲で使用される。

【0089】

[2] 本発明（B）の活性光線又は放射線の照射により、酸を発生する化合物

本発明で使用される活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する化合物としては、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用されている公知の光（400～200nmの紫外線、遠紫外線、特に好ましくは、g線、h線、i線、KrFエキシマレーザー光）、ArFエキシマレーザー光、電子線、X線、分子線又はイオンビームにより酸を発生する化合物及びそれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。

【0090】

また、その他の本発明に用いられる活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物としては、たとえばS. I. Schlesinger, Photogr. Sci. Eng., 18, 387 (1974)、T. S. Bal et al, Polymer, 21, 423(1980)等に記載のジアソニウム塩、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号、同Re 27,992号、特開平3-140140号等に記載のアンモニウム塩、D. C. Necker et al, Macromolecules, 17, 2468(1984)、C. S. Wen et al, Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p478 Toky

o, Oct(1988)、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号等に記載のホスホニウム塩、J. V. Crivello et al, *Macromolecules*, 10(6), 1307(1977)、*Chem. & Eng. News*, Nov. 28, p31(1988)、欧州特許第104,143号、同339,049号、同第410,201号、特開平2-150848号、特開平2-296514号等に記載のヨードニウム塩、J. V. Crivello et al, *Polymer J.* 17, 73(1985)、J. V. Crivello et al., *J. Org. Chem.*, 43, 3055(1978)、W. R. Watt et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 22, 1789(1984)、J. V. Crivello et al, *Polymer Bull.*, 14, 279(1985)、J. V. Crivello et al, *Macromolecules*, 14(5), 1141(1981)、J. V. Crivello et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 17, 2877(1979)、欧州特許第370,693号、同161,811号、同410,201号、同339,049号、同233,567号、同297,443号、同297,442号、米国特許第4,933,377号、同3,902,114号、同4,760,013号、同4,734,444号、同2,833,827号、獨国特許第2,904,626号、同3,604,580号、同3,604,581号等に記載のスルホニウム塩、J. V. Crivello et al, *Macromolecules*, 10(6), 1307(1977)、J. V. Crivello et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 17, 1047(1979)等に記載のセレノニウム塩、C. S. Wen et al, *Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA*, p478 Tokyo, Oct(1988)等に記載のアルソニウム塩等のオニウム塩、米国特許第3,905,815号、特公昭46-4605号、特開昭48-36281号、特開昭55-32070号、特開昭60-239736号、特開昭61-169835号、特開昭61-169837号、特開昭62-58241号、特開昭62-212401号、特開昭63-70243号、特開昭63-298339号等に記載の有機ハロゲン化合物、K. Meier et al, *J. Rad. Curing*, 13(4), 26(1986)、T. P. Gill et al, *Inorg. Chem.*, 19, 3007(1980)、D. Astruc, *Acc. Chem. Res.*, 19(12), 377(1896)、特開平2-161445号等に記載の有機金属／有機ハロゲン化物、S. Hayase et al, *J. Polymer Sci.*, 25, 753(1987)、E. Reichmanis et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 23, 1(1985)、Q. Q. Zhu et al, *J. Photochem.*, 36, 85, 39, 317(1987)、B. Amit et al, *Tetrahedron Lett.*, (24)2205(1973)、D. H. R. Barton et al, *J. Chem Soc.*, 3571(1965)、P. M. Collins et al, *J. Chem. Soc., Perkin I*, 1695(1975)、M. Rudinsteine et al, *Tetrahedron Lett.*, (17), 1445(1975)、J. W. Walker et al, *J. Am. Chem. Soc.*, 110, 7170(1988)、S. C. Busman et al, *J. Imaging Technol.*, 11(4)

), 191(1985)、H. M. Houlahan et al, Macromolecules, 21, 2001(1988)、P. M. Collins et al, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 532(1972)、S. Hayase et al, Macromolecules, 18, 1799(1985)、E. Reichmanis et al, J. Electrochem. Soc., Solid State Sci. Technol., 130(6)、F. M. Houlahan et al, Macromolecules, 21, 2001(1988)、欧洲特許第0290,750号、同046,083号、同156,535号、同271,851号、同0,388,343号、米国特許第3,901,710号、同4,181,531号、特開昭60-198538号、特開昭53-133022号等に記載の0-ニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、M.TUNOOKA et al, Polymer Preprints Japan, 35(8)、G. Berner et al, J. Rad. Curing, 13(4)、W. J. Mijs et al, Coating Technol., 55(697), 45(1983)、Akzo、H. Adachi et al, Polymer Preprints, Japan, 37(3)、欧洲特許第0199,672号、同84515号、同044,115号、同618,564号、同0101,122号、米国特許第4,371,605号、同4,431,774号、特開昭64-18143号、特開平2-245756号、特開平3-140109号等に記載のイミノスルフォネート等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、特開昭61-166544号等に記載のジスルホン化合物を挙げることができる。

【0091】

また、これらの活性光線又は放射線の照射により酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖又は側鎖に導入した化合物、たとえば、M. E. Woodhouse et al, J. Am. Chem. Soc., 104, 5586(1982)、S. P. Pappas et al, J. Imaging Sci., 30(5), 218(1986)、S. Kondo et al, Makromol. Chem., Rapid Commun., 9, 625(1988)、Y. Yamada et al, Makromol. Chem., 152, 153, 163(1972)、J. V. Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 3845(1979)、米国特許第3,849,137号、獨国特許第3914407、特開昭63-26653号、特開昭55-164824号、特開昭62-69263号、特開昭63-146038号、特開昭63-163452号、特開昭62-153853号、特開昭63-146029号等に記載の化合物を用いることができる。

【0092】

さらにV. N. R. Pillai, Synthesis, (1), 1(1980)、A. Abad et al, Tetrahedron Lett., (47)4555(1971)、D. H. R. Barton et al, J. Chem. Soc., (C), 329(1970)、米国特許第3,779,778号、欧洲特許第126,712号等に記載の光により酸

を発生する化合物も使用することができる。

[0093]

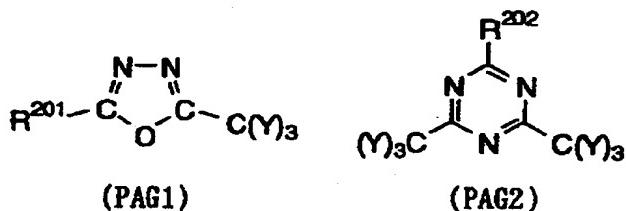
上記活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の中で、特に有効に用いられるものについて以下に説明する。

[0094]

(1) トリハロメチル基が置換した下記一般式 (PAG 1) で表されるオキサゾール誘導体又は一般式 (PAG 2) で表されるS-トリアジン誘導体。

[0095]

【化29】



[0096]

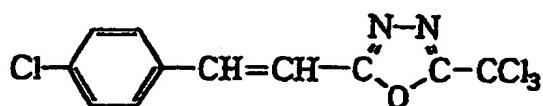
式中、 R^{201} は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、 R^{202} は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、アルキル基、 $-C(Y)_3$ を示す。Yは塩素原子又は臭素原子を示す。

[0097]

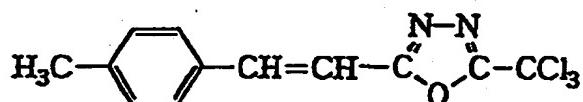
具体的には以下の化合物を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

[0098]

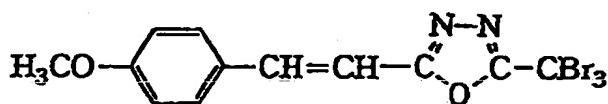
【化30】



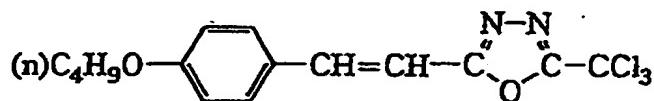
(PAG1-1)



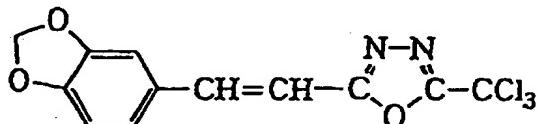
(PAG1-2)



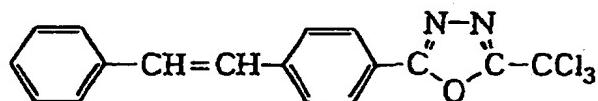
(PAG1-3)



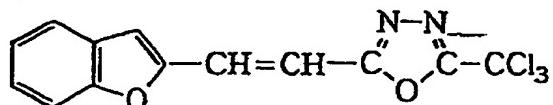
(PAG1-4)



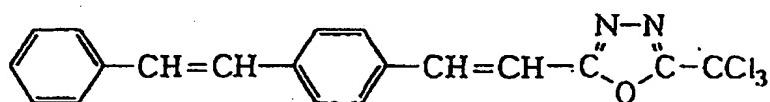
(PAG1-5)



(PAG1-6)



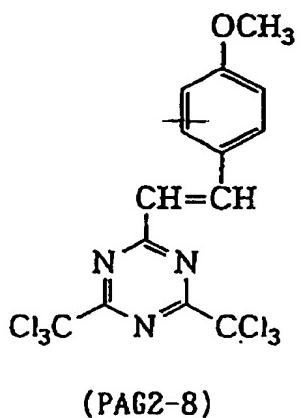
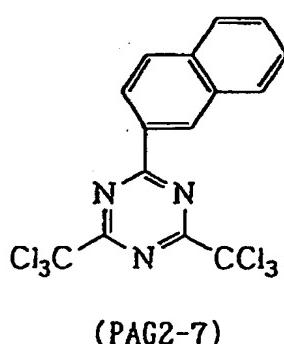
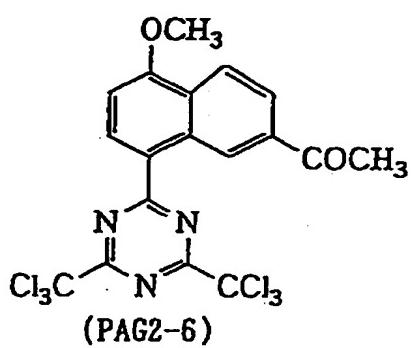
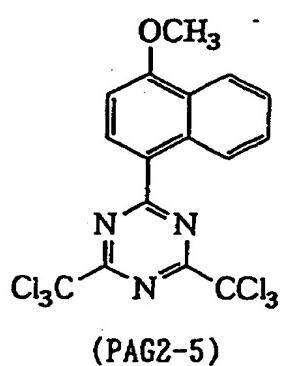
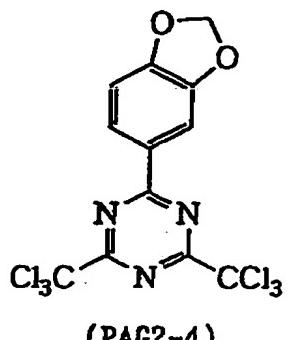
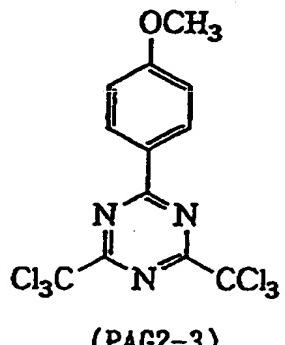
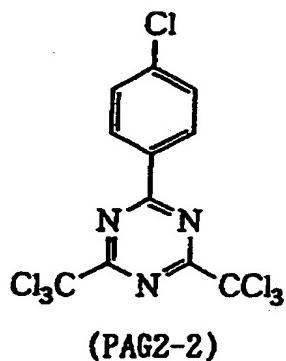
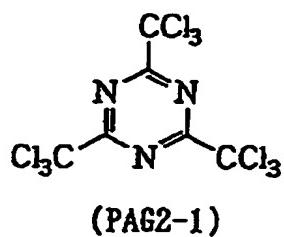
(PAG1-7)



(PAG1-8)

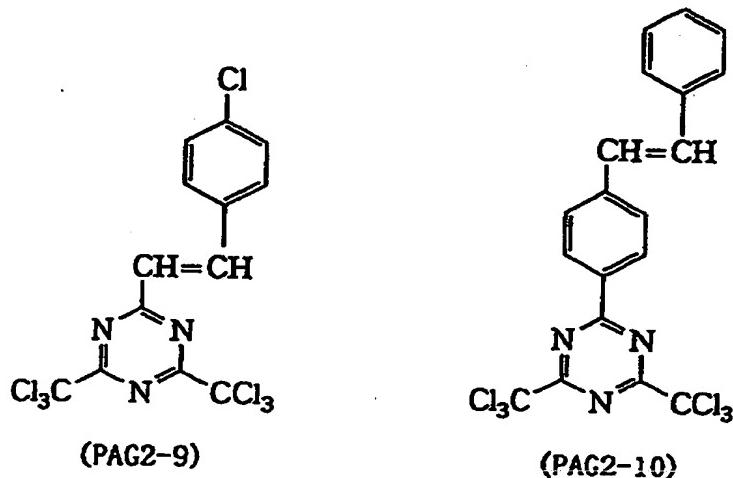
【0099】

【化31】



【0100】

【化32】

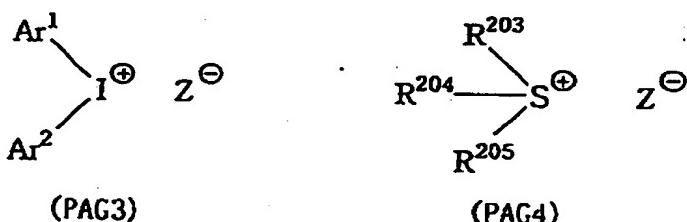


【0101】

(2) 下記の一般式 (PAG3) で表されるヨードニウム塩、又は一般式 (PAG4) で表されるスルホニウム塩。

【0102】

【化33】



【0103】

ここで式 Ar¹、Ar²は、各々独立、に置換もしくは未置換のアリール基を示す。好ましい置換基としては、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、ニトロ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、ヒドロキシ基、メルカプト基及びハロゲン原子が挙げられる。

【0104】

R²⁰³、R²⁰⁴、R²⁰⁵は、各々独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。好ましくは、炭素数6～14のアリール基、炭素数1～8のアルキル基及びそれらの置換誘導体である。好ましい置換基としては、アリール基

に対しては炭素数1～8のアルコキシ基、炭素数1～8のアルキル基、シクロアルキル基、ニトロ基、カルボキシル基、メルカプト基、ヒドロキシ基及びハロゲン原子であり、アルキル基に対しては炭素数1～8のアルコキシ基、カルボキシル基、アルコシカルボニル基である。

【0105】

Z^- はアニオンを表し、具体的には置換基を有していても良いアルキルスルホン酸、シクロアルキルスルホン酸、パーフルオロアルキルスルホン酸、アリールスルホン酸（例えば置換基を有していても良いベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、アントラセンスルホン酸）等の各アニオンが挙げられる。

【0106】

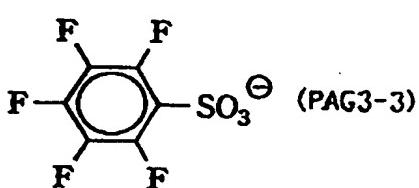
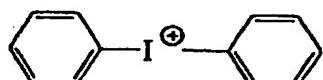
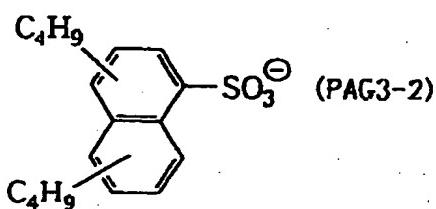
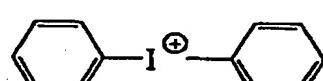
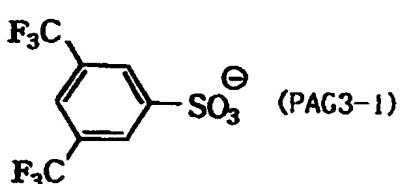
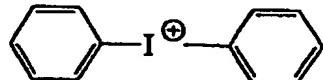
また R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} のうちの2つ及び A_r^1 、 A_r^2 はそれぞれの単結合又は置換基を介して結合してもよい。

【0107】

具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

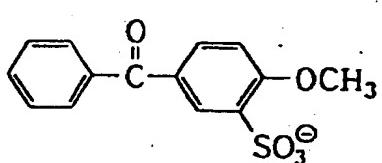
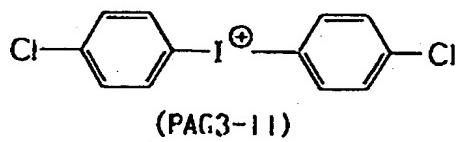
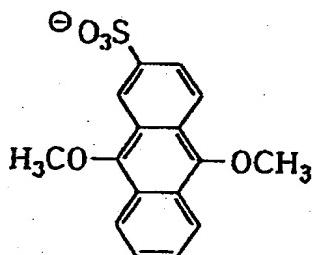
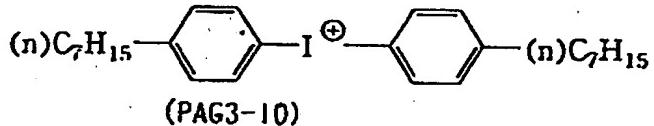
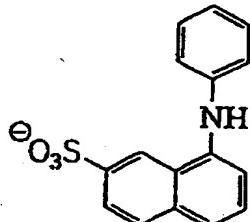
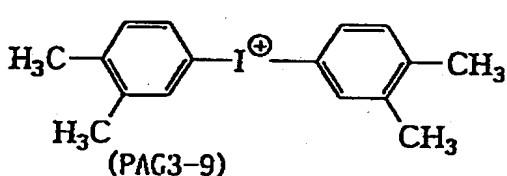
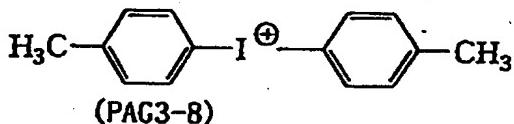
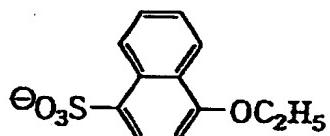
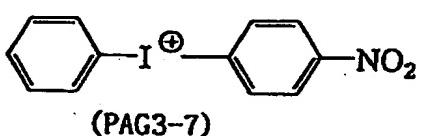
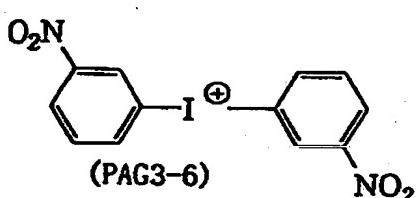
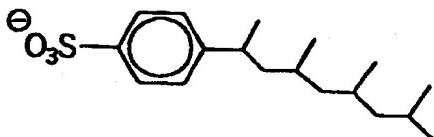
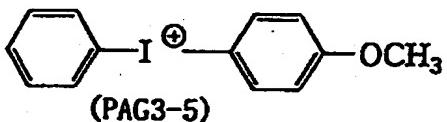
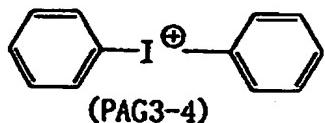
【0108】

【化34】



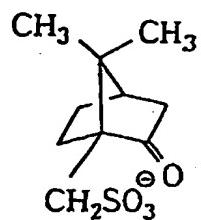
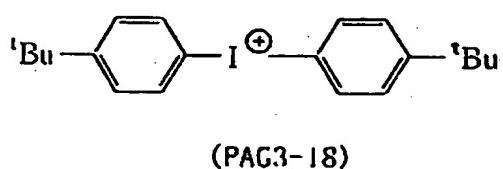
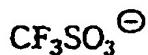
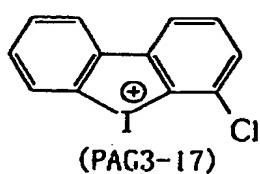
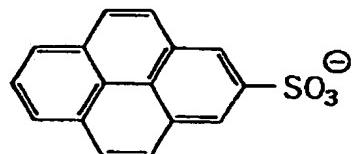
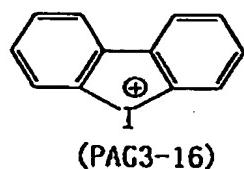
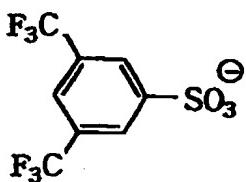
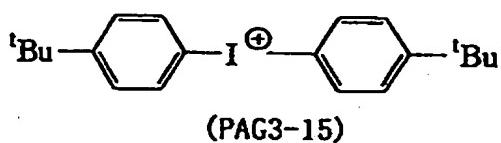
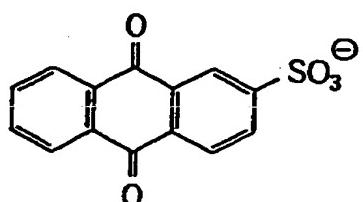
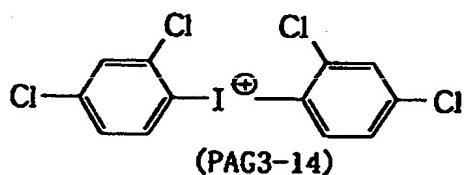
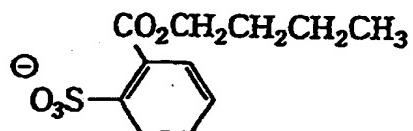
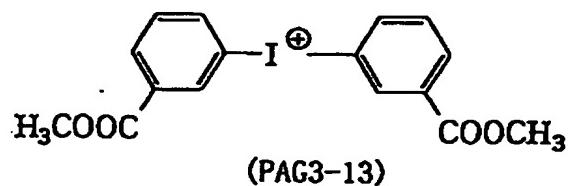
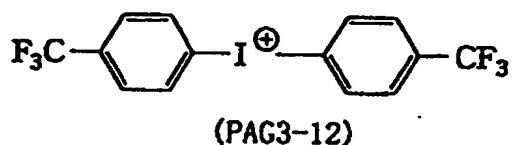
【0109】

【化35】



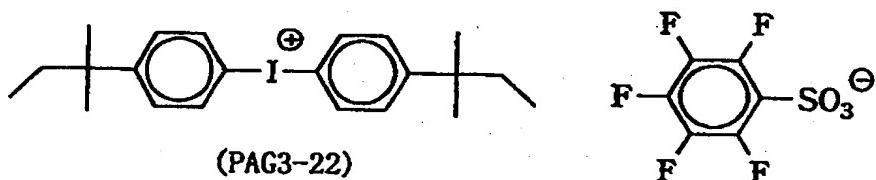
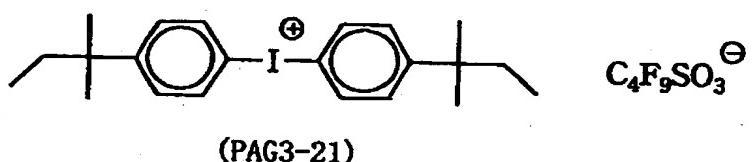
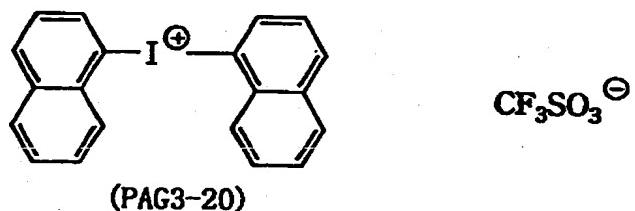
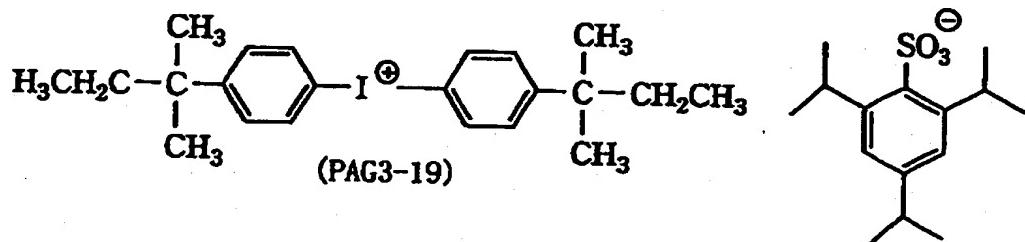
【0110】

【化36】



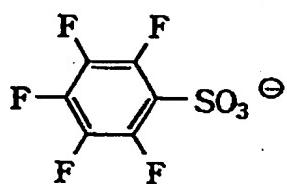
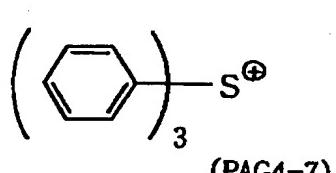
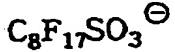
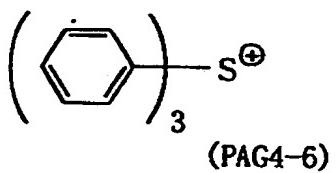
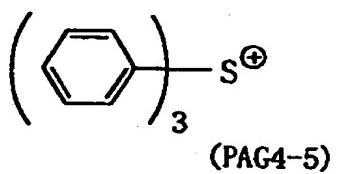
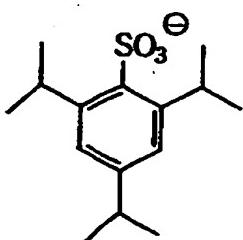
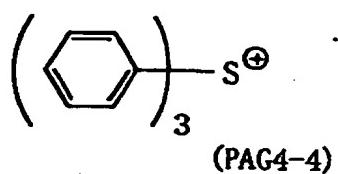
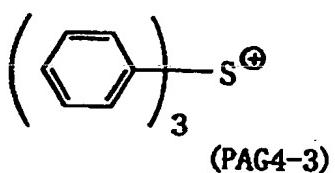
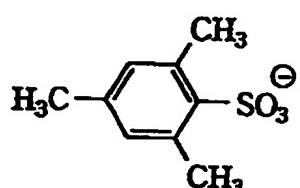
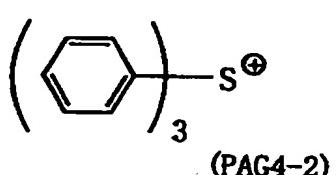
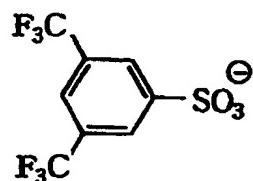
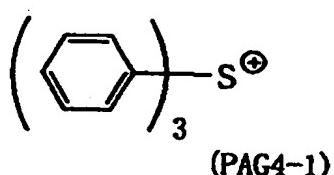
【0111】

【化37】



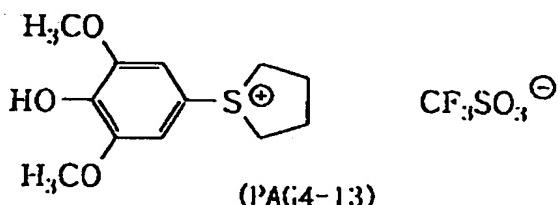
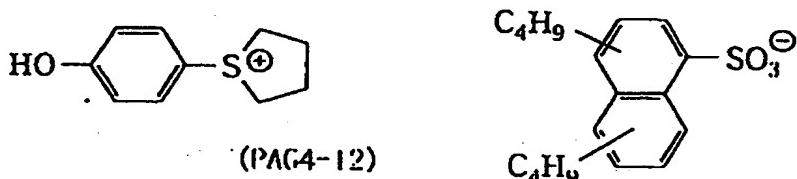
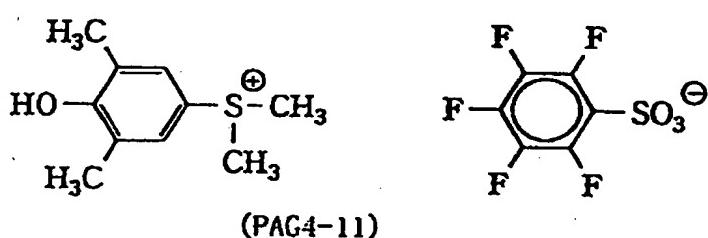
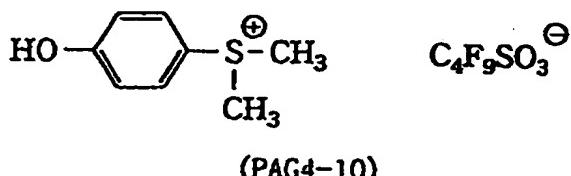
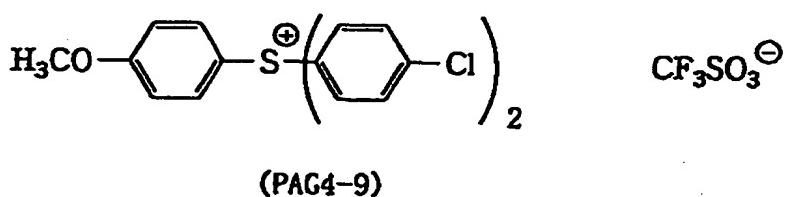
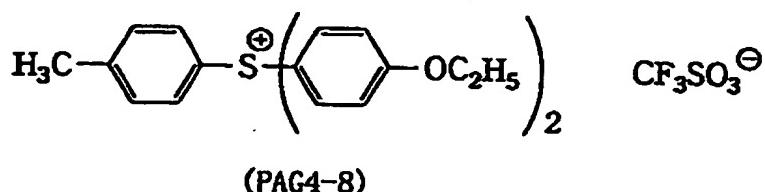
【0112】

【化38】



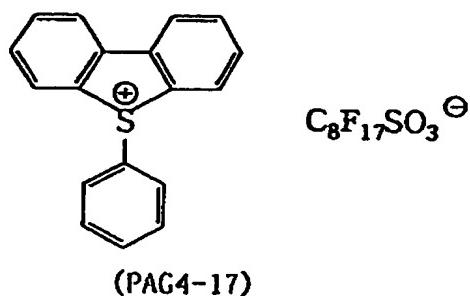
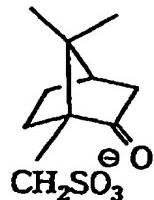
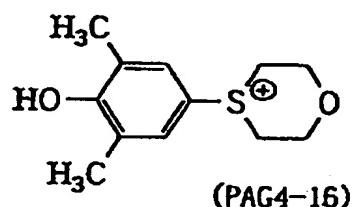
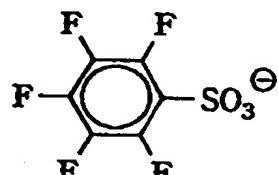
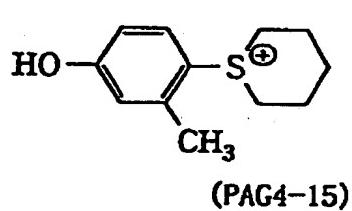
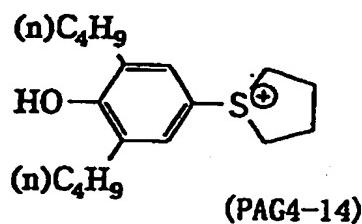
【0113】

【化39】

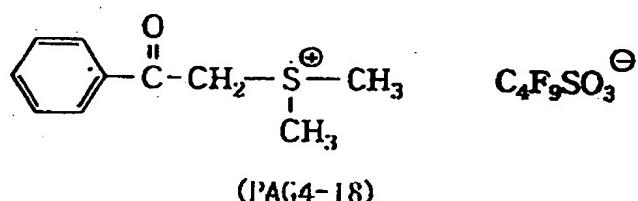


【0114】

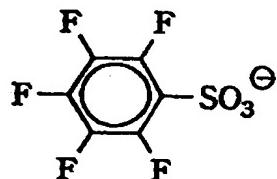
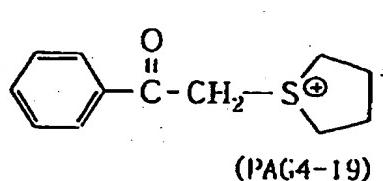
【化40】



(PAG4-17)

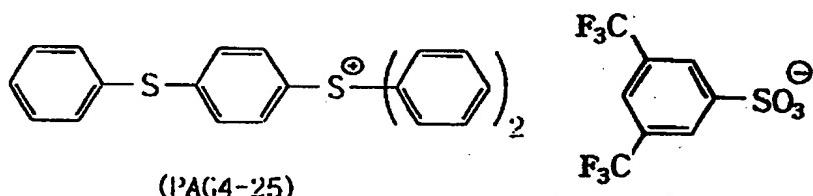
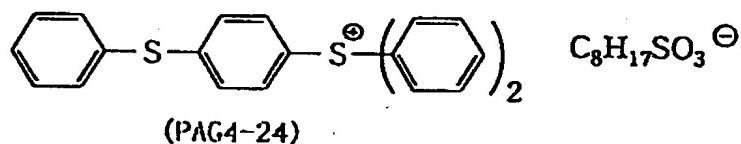
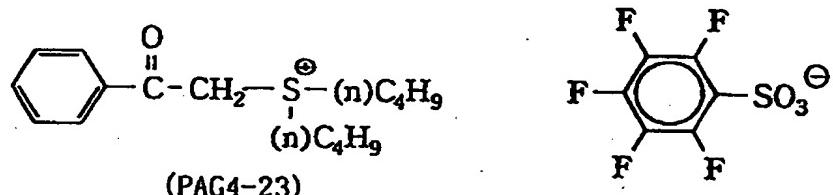
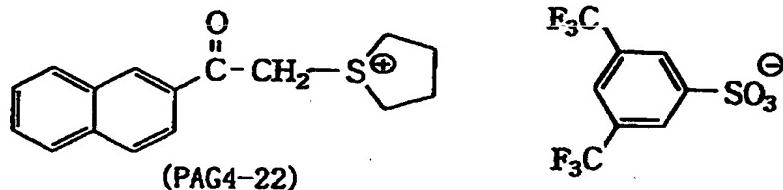
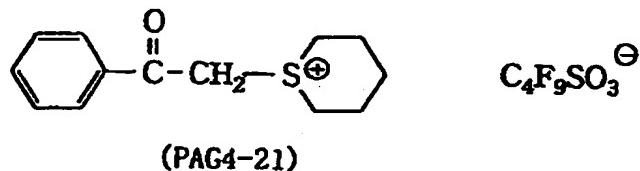
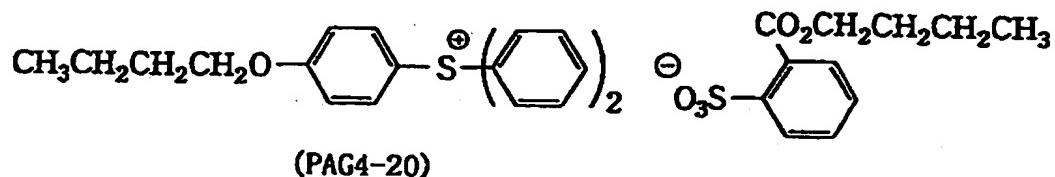


(PAG4-18)



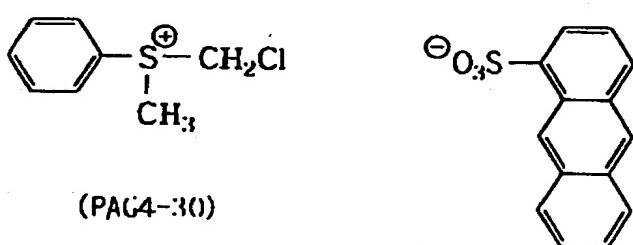
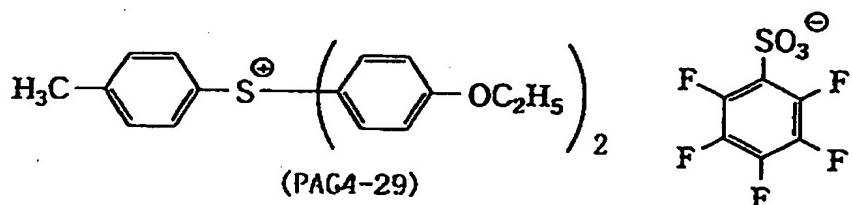
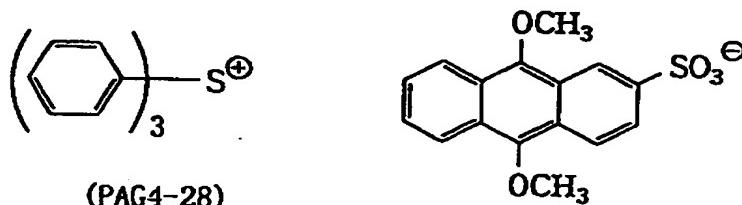
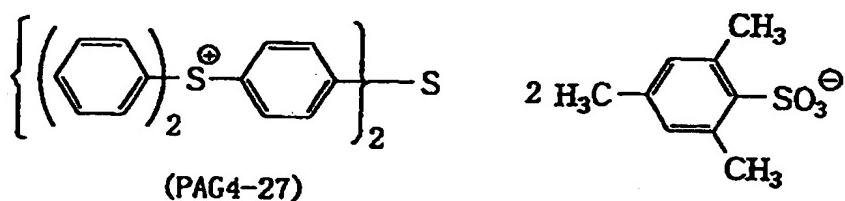
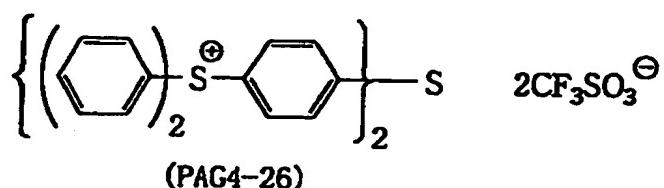
【0115】

【化41】



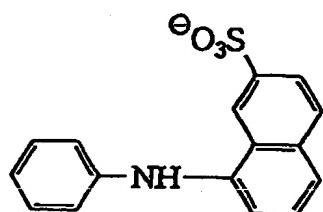
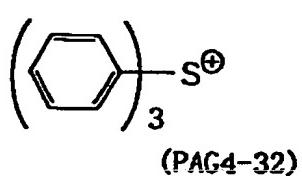
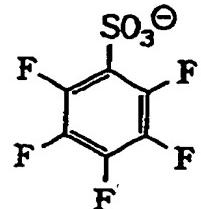
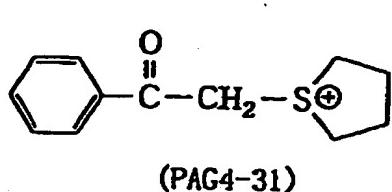
【0116】

【化4 2】



【0117】

【化43】



【0118】

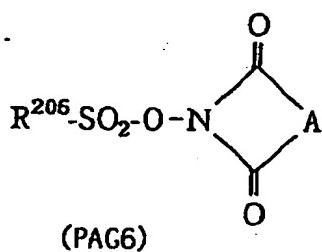
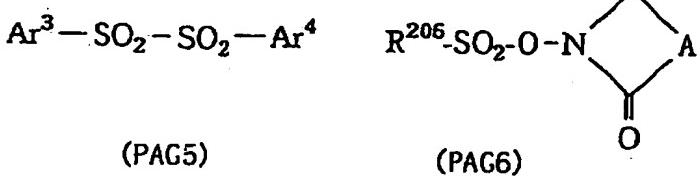
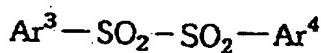
一般式（PAG3）、（PAG4）で示される上記オニウム塩は公知であり、例えばJ. W. Knapczyk et al, J. Am. Chem. Soc., 91, 145(1969)、A. L. Maycock et al, J. Org. Chem., 35, 2532,(1970)、E. Goethas et al, Bull. Soc. Chem. Belg., 73, 546,(1964)、H. M. Leicester, J. Amer. Chem. Soc., 51, 3587(1929)、J. V. Crivello et al, J. Polym. Chem. Ed., 18, 2677(1980)、米国特許第2,807,648号及び同4,247,473号、特開昭53-101331号等に記載の方法により合成することができる。

【0119】

(3) 下記一般式（PAG5）で表されるジスルホン誘導体又は一般式（PAG6）で表されるイミノスルホネート誘導体。

【0120】

【化44】



【0121】

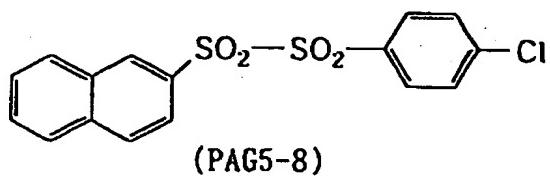
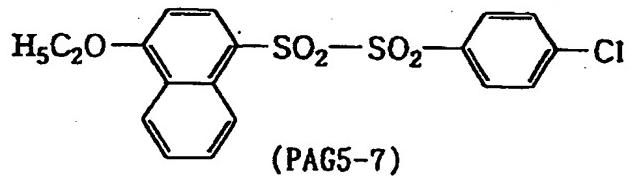
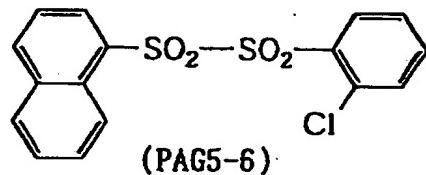
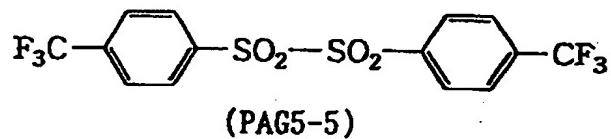
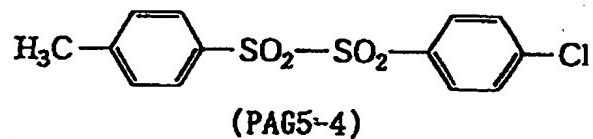
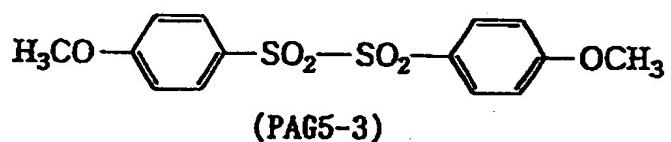
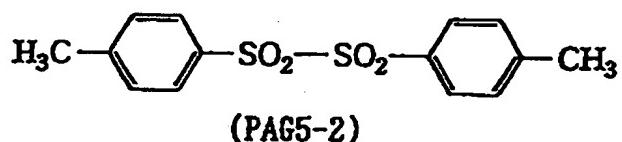
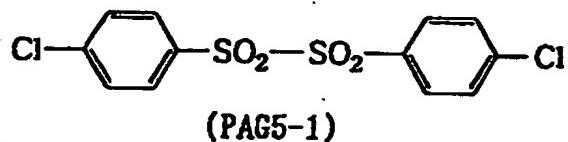
式中、 A_r^3 、 A_r^4 は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。R₂₀₆は置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。Aは置換もしくは未置換のアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基を示す。

【0122】

具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

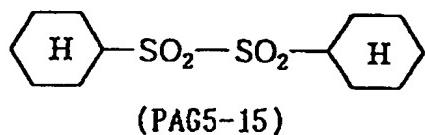
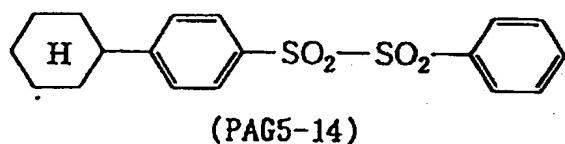
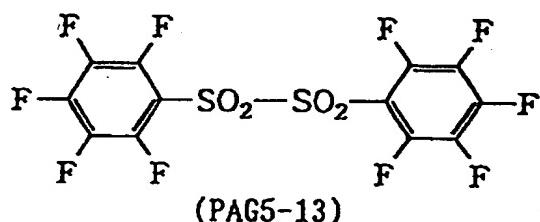
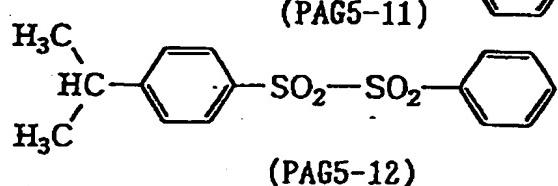
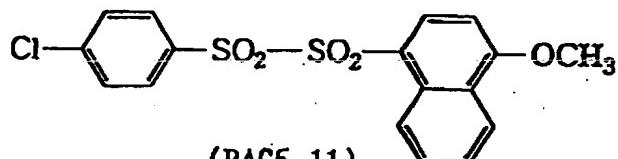
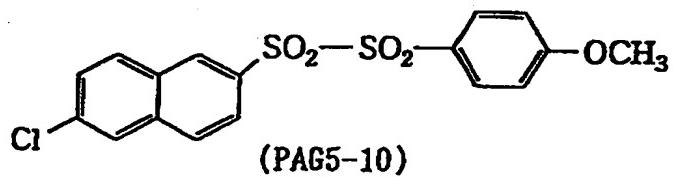
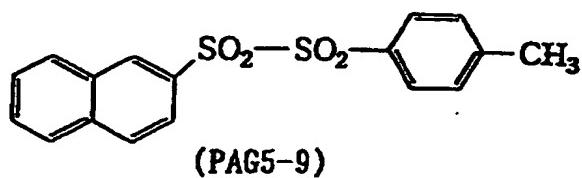
【0123】

【化45】



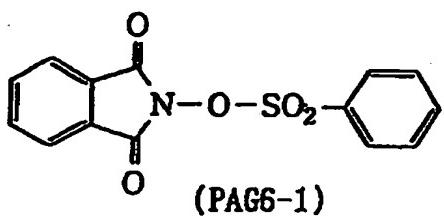
【0124】

【化46】

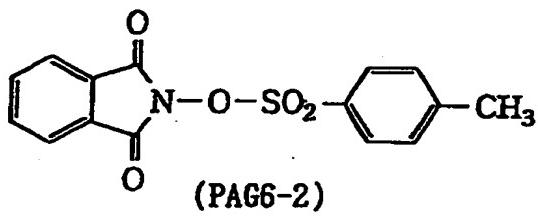


【0125】

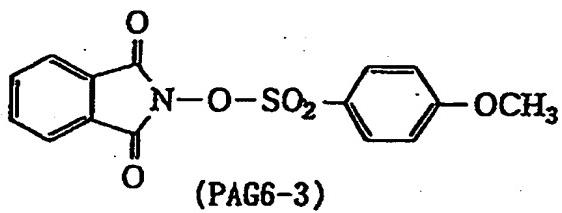
【化47】



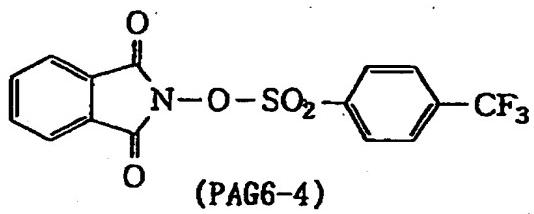
(PAG6-1)



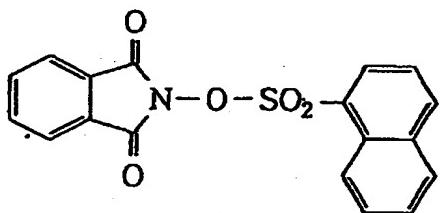
(PAG6-2)



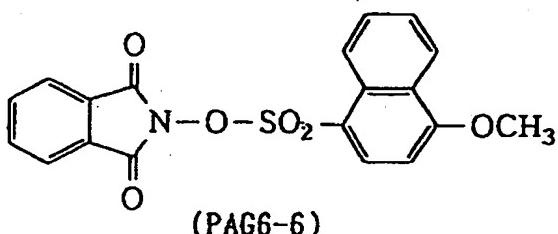
(PAG6-3)



(PAG6-4)



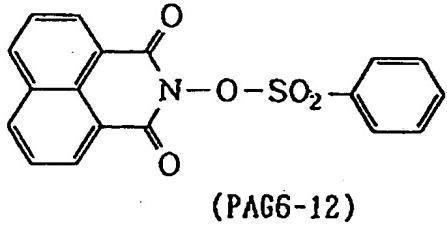
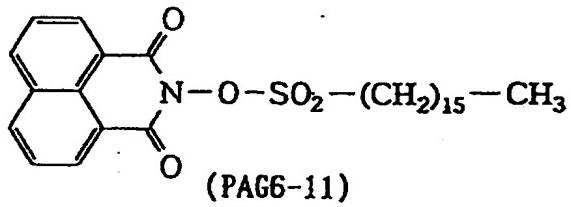
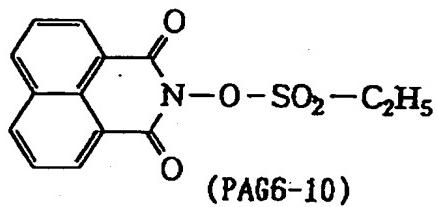
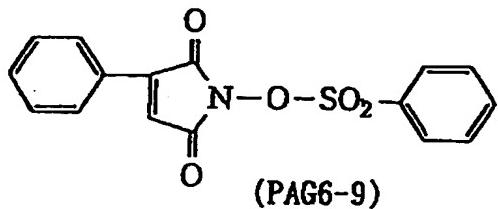
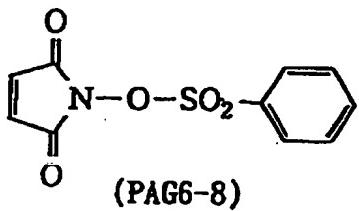
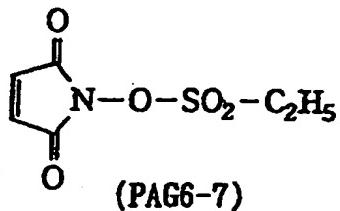
(PAG6-5)



(PAG6-6)

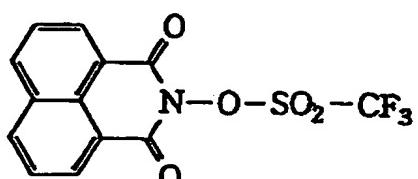
【0126】

【化48】

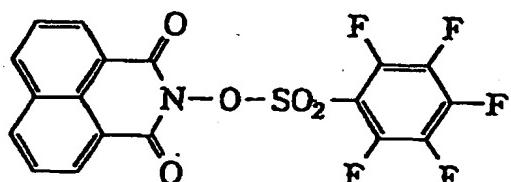


【0127】

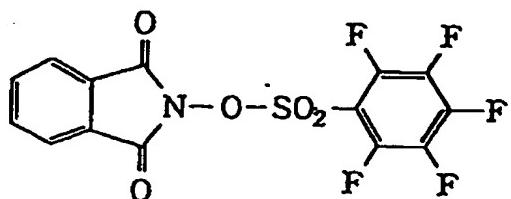
【化49】



(PAG6-13)



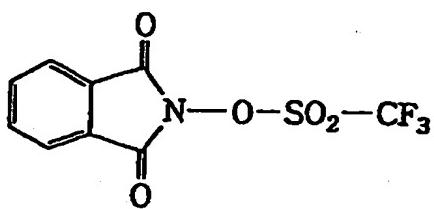
(PAG6-14)



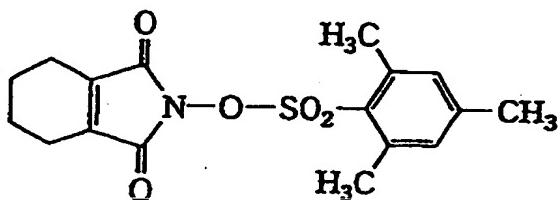
(PAG6-15)

【0128】

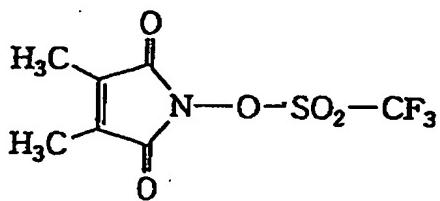
【化50】



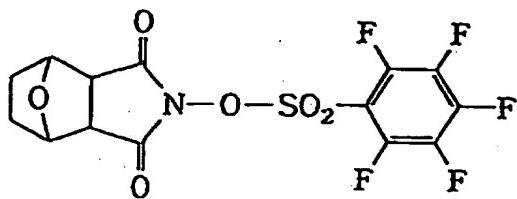
(PAG6-16)



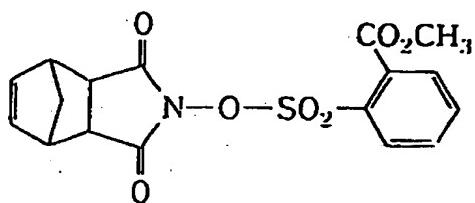
(PAG6-17)



(PAG6-18)



(PAG6-19)



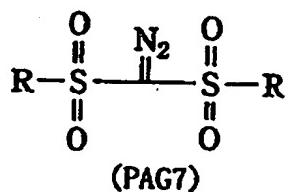
(PAG6-20)

【0129】

(4) 下記一般式 (PAG7) で表されるジアゾジスルホン誘導体。

【0130】

【化51】



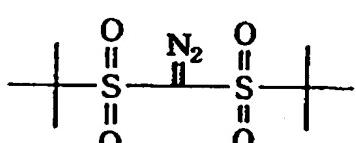
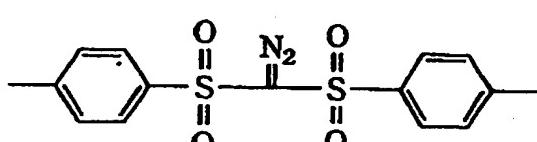
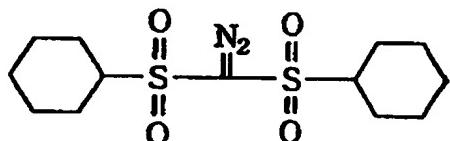
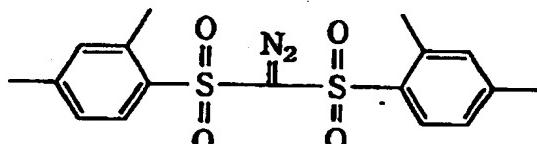
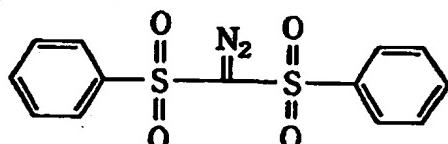
【0131】

ここでRは、直鎖、分岐又は環状アルキル基、あるいは置換してもよいアリール基を表す。

具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0132】

【化52】



【0133】

本発明（B）の活性光線又は放射線の照射により、酸を発生する化合物の添加量は、本発明の組成物の全固形分を基準として、0.1～20重量%であり、好ましくは0.5から10重量%、更に好ましくは1～7重量%である。またこれらの化合物は単独で使用しても良く、複数を混合して使用しても良い。

【0134】

[3] 本発明（C）のフッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤

本発明のポジ型フォトレジスト組成物には、（C）フッ素系及び／又はシリコ

ン系界面活性剤を含有する。すなわち、本発明のポジ型フォトレジスト組成物には、フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤及びフッ素原子と珪素原子の両方を含有する界面活性剤のいずれか、あるいは2種以上を含有する。これらフッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤の添加は、現像欠陥の抑制及び塗布性の向上に効果を有する。

【0135】

これらの界面活性剤として、例えば特開昭62-36663号、特開昭61-226746号、特開昭61-226745号、特開昭62-170950号、特開昭63-34540号、特開平7-230165号、特開平8-62834号、特開平9-54432号、特開平9-5988号、米国特許5405720号、米国特許5360692号、米国特許5529881号、米国特許5296330号、米国特許5436098号、米国特許5576143号、米国特許5296143号、米国特許5294511号、及び、米国特許5824451号記載の界面活性剤を挙げることができ、下記市販の界面活性剤をそのまま用いることもできる。

このような市販の界面活性剤として、例えばエフトップEF301、EF303、EF352(新秋田化成(株)製)、フロラードFC430、431(住友スリーエム(株)製)、メガファックF171、F173、F176、F189、R08(大日本インキ(株)製)、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、SC101、102、103、104、105、106(旭硝子(株)製)、トロイゾルS-366(トロイケミカル社製)等のフッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を挙げることができる。またポリシロキサンポリマーKP-341(信越化学工業(株)製)もシリコン系界面活性剤として用いることができる。

【0136】

界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の固形分を基準として、通常0.01重量%~2重量%、好ましくは0.01重量%~1重量%である。これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また、いくつかの組み合わせで添加することもできる。

【0137】

[4] 本発明(D)の酸拡散抑制剤

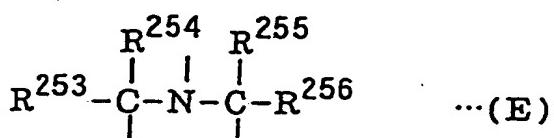
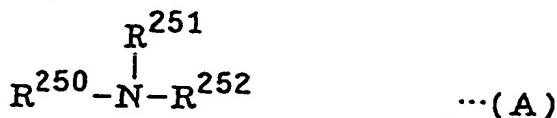
本発明の組成物には、活性光線又は放射線の照射後、加熱処理までの経時による性能変動(パターンのT-top形状形成、感度変動、パターン線幅変動等)

や塗布後の経時による性能変動、更には活性光線又は放射線の照射後、加熱処理時の酸の過剰な拡散（解像度の劣化）を防止する目的で、酸拡散抑制剤を添加することが好ましい。酸拡散抑制剤としては、有機塩基性化合物であり、例えば塩基性窒素を含有する有機塩基化合物であり、共役酸のpK_a値で4以上の化合物が好ましく使用される。

具体的には下記式(A)～(E)の構造を挙げることができる。

【0138】

【化53】



【0139】

ここで、R²⁵⁰、R²⁵¹及びR²⁵²は、同一でも異なってもよく、水素原子、炭素数1～6個のアルキル基、炭素数1～6個のアミノアルキル基、炭素数1～6個のヒドロキシアルキル基又は炭素数6～20個の置換もしくは非置換のアリール基を表し、ここで、R²⁵¹とR²⁵²は、互いに結合して環を形成してもよい。

R²⁵³、R²⁵⁴、R²⁵⁵及びR²⁵⁶は、同一でも異なってもよく、炭素数1～6個のアルキル基を表す。

更に好ましい化合物は、一分子中に異なる化学的環境の窒素原子を2個以上有

する含窒素塩基性化合物であり、特に好ましくは、置換もしくは未置換のアミノ基と窒素原子を含む環構造の両方を含む化合物もしくはアルキルアミノ基を有する化合物である。

【0140】

好ましい具体例としては、置換もしくは未置換のグアニジン、置換もしくは未置換のアミノピリジン、置換もしくは未置換のアミノアルキルピリジン、置換もしくは未置換のアミノピロリジン、置換もしくは未置換のインダゾール、イミダゾール、置換もしくは未置換のピラゾール、置換もしくは未置換のピラジン、置換もしくは未置換のピリミジン、置換もしくは未置換のプリン、置換もしくは未置換のイミダゾリン、置換もしくは未置換のピラゾリン、置換もしくは未置換のピペラジン、置換もしくは未置換のアミノモルフォリン、置換もしくは未置換のアミノアルキルモルフォリン等が挙げられる。好ましい置換基は、アミノ基、アミノアルキル基、アルキルアミノ基、アミノアリール基、アリールアミノ基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ニトロ基、水酸基、シアノ基である。

【0141】

特に好ましい化合物として、グアニジン、1, 1-ジメチルグアニジン、1, 1, 3, 3, -テトラメチルグアニジン、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、4-メチルイミダゾール、N-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、4, 5-ジフェニルイミダゾール、2, 4, 5-トリフェニルイミダゾール、2-アミノピリジン、3-アミノピリジン、4-アミノピリジン、2-ジメチルアミノピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、2-ジエチルアミノピリジン、2-(アミノメチル)ピリジン、2-アミノ-3-メチルピリジン、2-アミノ-4-メチルピリジン、2-アミノ-5-メチルピリジン、2-アミノ-6-メチルピリジン、3-アミノエチルピリジン、4-アミノエチルピリジン、

【0142】

3-アミノピロリジン、ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペリジン、4-アミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ピペリジノピペリジン、2-イミノピペリジン、1-(2-

アミノエチル)ピロリジン、ピラゾール、3-アミノ-5-メチルピラゾール、5-アミノ-3-メチル-1-p-トリルピラゾール、ピラジン、2-(アミノメチル)-5-メチルピラジン、ピリミジン、2,4-ジアミノピリミジン、4,6-ジヒドロキシピリミジン、2-ピラゾリン、3-ピラゾリン、N-アミノモルフォリン、N-(2-アミノエチル)モルフォリンなどが挙げられるがこれに限定されるものではない。

これらの含窒素塩基性化合物は、単独あるいは2種以上一緒に用いられる。

【0143】

酸発生剤と有機塩基性化合物の組成物中の使用割合は、(酸発生剤)/(有機塩基性化合物)(モル比)=2.5~300であることが好ましい。該モル比が2.5未満では低感度となり、解像力が低下する場合があり、また、300を越えると露光後加熱処理までの経時でレジストパターンの太りが大きくなり、解像力も低下する場合がある。(酸発生剤)/(有機塩基性化合物)(モル比)は、好ましくは5.0~200、更に好ましくは7.0~150である。

【0144】

【5】本発明の組成物に使用されるその他の成分

(1)溶剤類

本発明の組成物は、上記各成分を溶解する溶媒に溶かして支持体上に塗布する。ここで使用する溶媒としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサン、シクロペタノン、2-ヘプタノン、γ-ブチロラクトン、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン等が好ましく、これらの溶媒を単独あるいは混合して使用する。

【0145】

精密集積回路素子の製造などにおいてレジスト膜上へのパターン形成工程は、基板（例：シリコン／二酸化シリコン皮覆、ガラス基板、ITO基板等の透明基板等）上に、本発明のポジ型フォトレジスト組成物を塗布し、次に活性光線又は放射線描画装置を用いて照射を行い、加熱、現像、 rinsing、乾燥することにより良好なレジストパターンを形成することができる。

【0146】

本発明のポジ型フォトレジスト組成物の現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノーアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類、等のアルカリ類の水溶液を使用することができる。更に、上記アルカリ類の水溶液にイソプロピルアルコール等のアルコール類、ノニオン系等の界面活性剤を適当量添加して使用することもできる。

これらの現像液の中で好ましくは第四アンモニウム塩、更に好ましくは、テトラメチルアンモニウムヒドロオキシド、コリンである。

【0147】

【実施例】

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明の内容がこれにより限定されるものではない。

【0148】

【合成例1】

1 Lオートクレーブ中にノルボルネン9.4 g (0.10モル)、ノルボルネン-2-カルボン酸t-ブチルエステル19.4 g (0.10モル) の1, 1, 2-トリクロロ-トリフルオロエチレン150 ml 溶液を入れ、窒素雰囲気下2

00 psiに加圧した。更にテトラフロオロエチレン20g(0.20モル)を注入し、攪拌下、50℃に加熱した。この反応液にジ(4-t-ブチルシクロヘキシル)バーオキシジカーボネート1.2gの1,1,2-トリクロロ-トリフルオロエチレン15m1溶液を20分かけて注入し、更に20時間攪拌を続けた。反応終了後、反応液をメタノール2L中に激しく攪拌しながら投入し、白色の樹脂を析出させた。析出した樹脂を濾別、真空下乾燥後、本発明の樹脂(1)23.5gを得た。

GPC測定により、樹脂(1)の分子量は重量平均(M_w)で6,200であった。またC¹³-NMR測定により、樹脂(1)の組成を調べたところ、モル比で構造例(F-1)／ノルボルネン／(B-16)=45/30/25であった。

【0149】

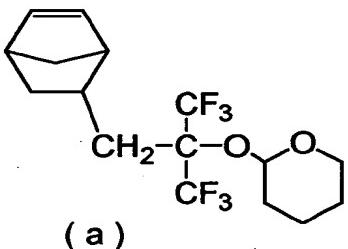
[合成例2]

下記モノマー(a)14.3g(0.04モル)、無水マレイン酸3.9g(0.04モル)、t-ブチルアクリレート2.6g(0.02モル)をMEK100m1に溶解し、窒素気流下、70℃に加熱した。重合開始剤として、V-601(和光純薬工業(株)製)0.2gを加え、3時間攪拌した。更にV-601を0.2g追加し、4時間攪拌を続けた。その後、反応液をt-ブチルメチルエーテル1L中に激しく攪拌しながら投入し、白色の樹脂を析出させた。析出した樹脂を濾別、真空下乾燥後、本発明の樹脂(2)12.1gを得た。

GPC測定により、樹脂(2)の分子量は重量平均(M_w)で8,900であった。またC¹³-NMR測定により、樹脂(2)の組成を調べたところ、モル比で構造例(F-21)／無水マレイン酸／(B-4)=39/38/23であった。

【0150】

【化54】



【0151】

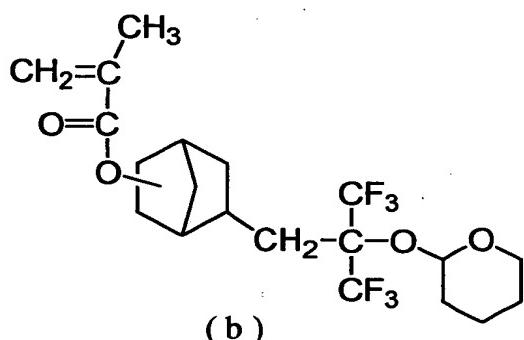
[合成例3]

下記モノマー（b）6.7 g（0.015モル）、2-メチル-2-アダマンタンメタクリレート1.4 g（0.006モル）、メバロニックラクトンメタクリレート1.8 g（0.009モル）を1-メトキシ-2-プロパノール30 mLに溶解し、窒素気流及び攪拌下、70°Cにて重合開始剤2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)（和光純薬工業（株）製；商品名V-65）0.1 gとモノマー（b）15.6 g（0.035モル）、2-メチル-2-アダマンタンメタクリレート3.3 g（0.014モル）、メバロニックラクトンメタクリレート4.2 g（0.021モル）の1-メトキシ-2-プロパノール70 mL溶液を2時間かけて滴下した。2時間後開始剤0.1 gを追加し、更に2時間反応を行った。その後90°Cに昇温し攪拌を1時間続けた。反応液を放冷後、イオン交換水／メタノール（1/1）1Lに激しく攪拌しながら投入することにより、白色樹脂を析出させた。得られた樹脂を減圧下で乾燥後、本発明の樹脂（3）15.8 gを得た。

GPCにて分子量を測定したところ、重量平均（M_w）で10,200であった。またC¹³-NMR測定により、樹脂（3）の組成を調べたところ、モル比で構造例（F-30）/（B-7）/（B-11）=48/21/31であった。

【0152】

【化55】



【0153】

[合成例4～12]

以下、同様にして表1に示す本発明（A）の樹脂を合成した。

【0154】

【表1】

表1. 本発明の樹脂（A）の合成

樹脂（A）	組成（樹脂中の構造単位とモル比）	分子量
(4)	(F-1)/(B-20)/(B-23) = 45/25/30	5,800
(5)	(F-1)/(F-21)/(B-16) = 48/33/19	4,500
(6)	(F-22)/無水マレイン酸/(B-8) = 42/39/19	8,700
(7)	(F-30)/(F-48)/(B-2) = 42/17/41	12,600
(8)	(F-50)/(B-7)/(B-11) = 31/35/34	9,200
(9)	(F-55)/無水マレイン酸/(B-4) = 40/37/23	7,400
(10)	(F-16)/無水マレイン酸/(B-8) = 43/34/23	6,300
(11)	(F-26)/無水マレイン酸/(B-12) = 40/33/27	8,900
(12)	(F-31)/(F-42)/(B-8) = 44/18/38	11,600

【0155】

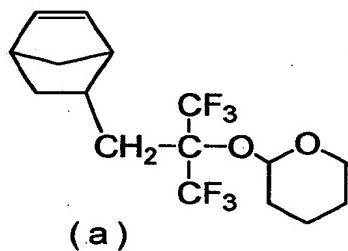
[合成例13]

1 Lオートクレーブ中にノルボルネン9.4 g (0.10モル)、下記モノマー(a)35.8 g (0.10モル)の1,1,2-トリクロロトリフルオロエチレン150 ml溶液を入れ、窒素雰囲気下200 psiに加圧した。更にテトラフルオロエチレン20 g (0.20モル)を注入し、攪拌下、50℃に加熱した。この反応液にジ(4-トキシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート1.2 gの1,1,2-トリクロロトリフルオロエチレン15 ml溶液を20分かけて注入し、更に20時間攪拌を続けた。反応終了後、反応液をメタノール2 L中に激しく攪拌しながら投入し、白色の樹脂を析出させた。析出した樹脂を濾別、真空下乾燥後、本発明の樹脂(13)37.4 gを得た。

GPC測定により、樹脂(13)の分子量は重量平均(M_w)で8,800であった。またC¹³-NMR測定により、樹脂(13)の組成を調べたところ、モル比で構造例(F-1)/(F-21)/ノルボルネン=48/30/22であった。

【0156】

【化56】



【0157】

【合成例14】

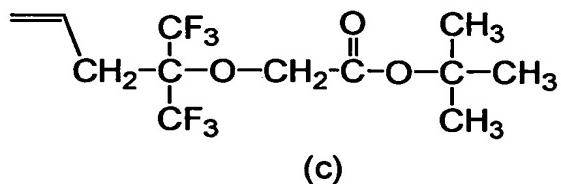
合成例13のモノマー(a)の代わりに、下記モノマー(c)32.2 g (0.04モル)を用い、以下合成例13と同様にして、本発明の樹脂(14)34.1 gを合成した。

GPC測定により、樹脂(14)の分子量は重量平均(M_w)で7,400であった。またC¹³-NMR測定により、樹脂(14)の組成を調べたところ、モル比で構造例(F-1)/(F-15)/ノルボルネン=49/25/26である。

った。

【0158】

【化57】



【0159】

【合成例15～22】

以下、同様にして表2に示す本発明（A）の樹脂を合成した。

【0160】

【表2】

表2. 本発明の樹脂（A）の合成

樹脂（A）	組成（樹脂中の構造単位とモル比）	分子量
(15)	(F-1)/(F-16)/ノルボルネン = 45/26/29	8,700
(16)	(F-1)/(F-20)/(B-4) = 48/30/22	9,300
(17)	(F-2)/(F-22)/(B-4) = 42/39/19	7,900
(18)	(F-7)/(F-20)/ノルボルネン = 35/33/32	6,400
(19)	(F-12)/(F-21)/ノルボルネン = 23/38/39	5,800
(20)	(F-1)/(F-25)/(B-4) = 48/23/29	7,200
(21)	(F-1)/(F-16)/(B-16) = 44/26/40	9,500
(22)	(F-1)/(F-15)/ノルボルネン = 38/21/21/20	10,900

【0161】

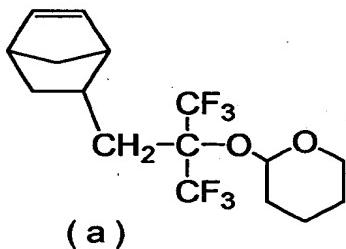
【合成例23】

下記モノマー(a) 14.3 g (0.04モル)、無水マレイン酸3.9 g (0.04モル)、ノルボルネン-2-カルボン酸パーフルオロオクチルエチル11.7 g (0.02モル)をM E K 100 mlに溶解し、窒素気流下、70℃に加熱した。重合開始剤として、V-601 (和光純薬工業(株)製) 0.2 g を加え、3時間攪拌した。更にV-601を0.2 g 追加し、4時間攪拌を続けた。その後、反応液をt-ブチルメチルエーテル1 L中に激しく攪拌しながら投入し、白色の樹脂を析出させた。析出した樹脂を濾別、真空下乾燥後、本発明の樹脂(23) 16.2 gを得た。

GPC測定により、樹脂(23)の分子量は重量平均(M_w)で8,700であった。またC¹³-NMR測定により、樹脂(23)の組成を調べたところ、モル比で構造例(F-21)／(F-55)／無水マレイン酸=42／18／40であった。

【0162】

【化58】



【0163】

【合成例24】

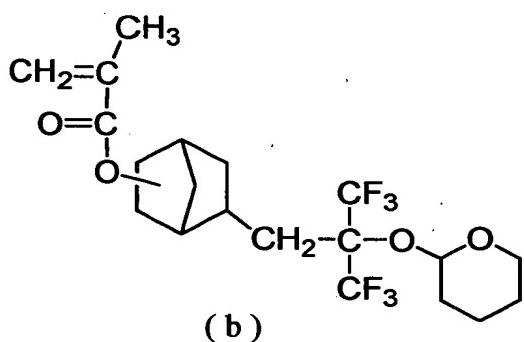
下記モノマー(b) 6.7 g (0.015モル)、パーフルオロオクチルエチルメタクリレート2.7 g (0.005モル)、2-メチル-2-アダマンタンメタクリレート1.2 g (0.005モル)、メバロニックラクトンメタクリレート1.0 g (0.005モル)を1-メトキシ-2-プロパノール30 mlに溶解し、窒素気流及び攪拌下、70℃にて重合開始剤2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレニトリル) (和光純薬工業(株)製;商品名V-65) 0.

1 g とモノマー (b) 15. 6 g (0. 035 モル)、パーフルオロオクチルエチルメタクリレート 6. 4 g (0. 012 モル)、2-メチル-2-アダマンタンメタクリレート 2. 8 g (0. 012 モル)、メバロニックラクトンメタクリレート 2. 4 g (0. 012 モル) の 1-メトキシ-2-プロパノール 70 ml 溶液を 2 時間かけて滴下した。2 時間後開始剤 0. 1 g を追加し、更に 2 時間反応を行った。その後 90 °C に昇温し攪拌を 1 時間続けた。反応液を放冷後、イオン交換水／メタノール (1/1) 1 L に激しく攪拌しながら投入することにより、白色樹脂を析出させた。得られた樹脂を減圧下で乾燥後、本発明の樹脂 (24) 21. 5 g を得た。

GPC にて分子量を測定したところ、重量平均 (M_w) で 10, 500 であった。また C^{13} -NMR 測定により、樹脂 (24) の組成を調べたところ、モル比で構造例 (F-30) / (F-48) / (B-7) / (B-11) = 48/15/18/19 であった。

【0164】

【化59】



【0165】

【合成例 25~32】

以下、同様にして表3に示す本発明の樹脂 (A) を合成した。

【0166】

【表3】

表3. 本発明の樹脂(A)の合成

樹脂(A)	組成(樹脂中の構造単位とモル比)	分子量
(25)	(F-15)/(F-58)/無水マレイン酸 = 30/24/46	9,700
(26)	(F-16)/(F-55)/(B-4)/ 無水マレイン酸 = 26/14/22/38	10,600
(27)	(F-21)/(F-60)/(B-4)/ 無水マレイン酸 = 28/14/21/37	8,500
(28)	(F-21)/(F-64)/無水マレイン酸 = 37/23/40	9,400
(29)	(F-25)/(F-55)/(B-4)/ 無水マレイン酸 = 21/18/25/36	7,800
(30)	(F-30)/(F-50)/(B-2)/ (B-12) = 45/16/15/24	10,400
(31)	(F-30)/(F-53)/(B-8)/ (B-11) = 40/18/25/17	9,700
(32)	(F-30)/(F-54)/(B-7)/ (B-13) = 38/15/31/16	9,900

【0167】

[合成例33]

4-[ビス(トリフルオロメチル)-ヒドロキシメチル]ステレン13.5g(0.05モル)、メタクリロニトリル3.4g(0.05モル)をN,N-ジメチルアセトアミド100mlに溶解し、窒素気流下、70℃に加熱した。重合開始剤として2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレノニトリル)(和光純薬工業(株)製;商品名V-65)0.1gを加え、3時間攪拌した。更にV-65を0.1g追加し、4時間攪拌を続けた。その後、反応液をメタノール/t-ブチルメチルエーテル1L中に激しく攪拌しながら投入し、白色の樹脂を析出させた。析出した樹脂を濾別、真空下乾燥後、THF100mlに溶解し、エチルビニルエーテル2.9g(0.04モル)を加え、p-トルエンスルホン酸を触媒量添加して、室温にて8時間攪拌した。反応液にトリエチルアミンをp-トルエンスルホン酸触媒の2倍量加えて反応を停止させ、超純水3L中に激しく攪

拌しながら投入した。析出した樹脂を濾別、乾燥して本発明の樹脂（33）14.1 gを得た。

GPC測定により、樹脂（33）の分子量は重量平均（M_w）で10,900であった。またC¹³-NMR、IR測定により、樹脂（33）の組成を調べたところ、モル比で構造例（F-39）／（F-42）／（C-10）=16／36／48であった。

【0168】

【合成例34～40】

以下同様にして、表4に示す本発明の樹脂（A）を合成した。

【0169】

【表4】

表4. 本発明の樹脂（A）の合成

樹脂（A）	組成（樹脂中の構造単位とモル比）	分子量
(34)	(F-39)／(F-41)／(C-10) =14／38／48	11,100
(35)	(F-44)／(C-10) =53／47	9,800
(36)	(F-42)／(C-12) =55／45	10,700
(37)	(F-39)／(F-43)／(C-10) =13／39／48	12,600
(38)	(F-1)／(F-21)／(C-5) =40／35／25	6,800
(39)	(F-19)／無水マレイン酸／(C-8) =35／33／32	8,300
(40)	(F-1)／(B-4)／(C-8) =43／34／23	7,400

【0170】

【実施例1（透過率の測定）】

上記表1～3に示した樹脂1.36 g、トリフェニルスルホニウムのノナフレート塩0.04 gをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート8.5 gに溶解し、これにジシクロヘキシルメチルアミン0.005 gとフッ素系界面活性剤としてメガファックR08（大日本インキ（株）製）0.01 gを添加して、本発明のレジスト組成物を調整した。

各試料溶液を $0.1\text{ }\mu\text{m}$ のテフロンフィルターで濾過した後、スピンドルコーターによりフッ化カルシウムディスク上に塗布し、 120°C 、5分間で加熱乾燥して、膜厚 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ のレジスト膜を得た。Action CAMS-507スペクトロメーターにて塗膜の吸収を測定し、 157 nm における透過率を算出した。

結果を表5に示す。

【0171】

【表5】

表5

本発明の樹脂	157nmにおける透過率(%)
(1)	58
(2)	52
(3)	53
(4)	56
(5)	63
(6)	51
(7)	68
(8)	52
(9)	51
(10)	55
(11)	50
(12)	49
(13)	66
(14)	60
(15)	61
(16)	63
(17)	65
(18)	60
(19)	60
(20)	62
(21)	64
(22)	58
(23)	58
(24)	57
(25)	59
(26)	53
(27)	55
(28)	60
(29)	52
(30)	59
(31)	58
(32)	56
(33)	48
(35)	46
(37)	47
(39)	51
(40)	53
比較例1 (アセタール系Krf用 市販レジスト)	18

【0172】

表5の結果から、本発明の組成物を用いた塗膜の透過率測定値は、ほぼ50%を超える、157nmに十分な透過性を有することが判る。

【0173】

【実施例2（塗布性、現像欠陥の評価）】

実施例1における界面活性剤を下記W-1～W-4に変え、本発明のレジスト組成物を調整した。使用した界面活性剤は表6に示す。

【0174】

界面活性剤としては、

W1：メガファックF176（大日本インキ化学工業（株）製）（フッ素系）

W2：メガファックR08（大日本インキ化学工業（株）製）

（フッ素及びシリコン系）

W3：ポリシロキサンポリマーKP-341（信越化学工業（株）製）

W4：ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル

を表す。

【0175】

各試料溶液を0.1μmのテフロンフィルターで濾過した後、スピンドルによりヘキサメチルジシラザン処理を施したシリコンウェハー上に塗布し、110℃、90秒間真空密着型のホットプレート上で加熱乾燥して、膜厚0.3μmのレジスト膜を得た。得られたレジスト膜に対し、Canon社KrFエキシマステッパー（FPA-3000EX5）を用い画像露光を行ない、110℃、90秒にて後加熱した後、0.262NのTMAH水溶液で現像することにより0.5μのL/Sのパターンを形成させた。

【0176】

現像欠陥及び塗布性は、以下のようにして評価した。

【現像欠陥数】： 上記のようにして得られたレジストパターンについて、ケルエー・テンコール（株）製KLA-2112機により現像欠陥数を測定し、得られた1次データ値を現像欠陥数とした。

【0177】

【塗布性（面内均一性）】： 各レジスト溶液を8インチシリコンウェハー上に塗

布し、上記のようなレジスト層の塗設同様の処理を行い、面内均一性測定用のレジスト塗布膜を得た。これを大日本スクリーン株式会社製 Lambda Aにて、塗布膜厚をウエハ直徑方向に沿って十字になるように均等に36箇所測定した。

各測定値の標準偏差をとり、その3倍が50に満たないものを○、50以上のものを×として評価した。

性能評価結果を表6に示した。

【0178】

【表6】

表6.

本発明の樹脂(A)	使用した界面活性剤	現像欠陥	塗布性
(1)	W-1	25	○
(2)	W-2	21	○
(3)	W-2	28	○
(4)	W-3	30	○
(5)	W-1	27	○
(6)	W-2	22	○
(7)	W-3	26	○
(8)	W-3	35	○
(9)	W-2	32	○
(10)	W-2	25	○
(11)	W-1	29	○
(12)	W-2	24	○
(13)	W-1	25	○
(14)	W-2	22	○
(15)	W-2	23	○
(16)	W-3	28	○
(17)	W-3	26	○
(18)	W-1	25	○
(19)	W-2	21	○
(20)	W-3	26	○
(21)	W-2	24	○
(22)	W-2	25	○
(23)	W-2	29	○
(24)	W-2	30	○
(25)	W-3	27	○
(26)	W-1	24	○
(27)	W-1	26	○
(28)	W-3	31	○
(29)	W-2	25	○
(30)	W-2	30	○
(31)	W-3	29	○
(32)	W-1	28	○
(33)	W-1	20	○
(35)	W-2	22	○
(37)	W-2	24	○
(39)	W-3	27	○
(40)	W-1	25	○
(1)(比較例2)	なし	2000	×
(1)(比較例3)	W-4	650	×

【0179】

表6の結果より、フッ素及び／又はシリコン系界面活性剤を加えた本発明の組成物は、同成分のない比較例に比べ、塗布性が大きく優れ、現像欠陥も非常に少なくなることが判る。

【0180】

[実施例3（画像形成性評価）]

本発明の樹脂(1)～(5)、(13)、(15)、(17)、(23)、(25)、(27)、(33)、(35)、(40)を使用し、実施例1と同様にしてレジスト液を調整した。

各試料溶液を0.1μmのテフロンフィルターで濾過した後、スピンドルコーターによりヘキサメチルジシラザン処理を施したシリコンウェハー上に塗布し、110℃、90秒間真空密着型のホットプレート上で加熱乾燥して、膜厚0.1μmのレジスト膜を得た。得られたレジスト膜に対し、157nmのレーザー露光・溶解挙動解析装置UVVES-4500（リソニック・ジャパン製）を用い、157nm露光による露光部・未露光部の溶解コントラストを測定した。

結果を表7に示す。

【0181】

【表7】

表7.

本発明の樹脂	溶解コントラスト(tanθ)
(1)	5.8
(2)	6.5
(3)	6.2
(4)	5.6
(5)	5.9
(13)	6.2
(15)	6.9
(17)	6.5
(23)	6.4
(25)	5.7
(27)	6.1
(33)	6.3
(35)	6.5
(40)	6.6
比較例4 (アセタール系KrF用 市販レジスト)	5.3 *1)

*1) KrFエキシマレーザー(248nm)露光時の値

【0182】

表7の結果より、本発明の組成物は、比較例のKrFエキシマ用に実用されているレジスト同等の溶解コントラストを有する、即ち画像形成性を有することが

判る。

【0183】

【発明の効果】

本発明のポジ型レジスト組成物により、157nmの短波長においても十分な透過性及び画像形成性を有し、感度、解像力が優れ、且つフッ素樹脂に基づく塗布性、現像欠陥の問題が改良されたポジ型レジスト組成物を提供できる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 160 nm 以下、特に F2 エキシマレーザー光 (157 nm) の露光光源の使用に好適なポジ型レジスト組成物を提供することであり、具体的には 157 nm の光源使用時に十分な透過性を示し、且つ塗布性、現像欠陥を満足するポジ型レジスト組成物を提供すること。

【解決手段】 (A) ポリマー骨格の主鎖及び／又は側鎖にフッ素原子が置換した構造を有し、且つ酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解度を増大する基を有するフッ素基含有樹脂、

(B) 活性光線又は放射線の照射により、酸を発生する化合物、

(C) Si 系及び／又はフッ素系界面活性剤を含有するポジ型レジスト組成物。

【選択図】 なし

出願人履歴情報

識別番号 [000005201]

1. 変更年月日 1990年 8月14日

[変更理由] 新規登録

住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地
氏 名 富士写真フィルム株式会社